



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
INFLUÊNCIA DE HETEROCICLOS E DA LIGAÇÃO AZO
NAS PROPRIEDADES DE MOLÉCULAS LÍQUIDO-
CRISTALINAS**

PAOLA ZIMMERMANN CROCOMO

Florianópolis
novembro/2015

Paola Zimmermann Crocomo

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE
HETEROCICLOS E DA LIGAÇÃO AZO NAS PROPRIEDADES DE
MOLECULAS LÍQUIDO-CRISTALINAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Coorientador: Eduard Westphal

Florianópolis
11/2015

Paola Zimmermann Crocomo

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE
HETEROCICLOS E DA LIGAÇÃO AZO NAS PROPRIEDADES DE
MOLÉCULAS LÍQUIDO-CRISTALINAS**

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Coordenador de Estágio do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador (assinada pelo orientador)

Eduard Westphal

Prof. Vanderlei Gageiro Machado

Marcelo Volpato Marques

Florianópolis
novembro/2015

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Gallardo e ao Eduard Westphal por terem me orientado no decorrer da graduação.

A minha família, principalmente meus pais, que me incentivaram a estudar, e me sustentaram emocionalmente e financeiramente.

Aos meus amores, Marília Reginato e Carina de Quadros (*in memoriam*), pelo companheirismo e pela força ao me sustentarem nas horas de necessidade. E a todos os amigos que estavam presentes.

A todos os amigos do laboratório de síntese de cristais líquidos – Carlos Ratto, Daniela Mezalira, Edivandro Giroto, Eduard Westphal, Fernando Molin, Marli Ferreira, Patricia Tuzimoto, Priscila Pazini, Rafael Coelho, Saul Ovalle

Aos professores Antonio Carlos Joussef, Giovanni Caramori, Luís Otávio Benetoli, Marcos Sá e Ricardo Nunes, que me deram aula e mudaram minha forma de pensar sobre a ciência.

Ao INCT Catálise e FAPESC/PRONEX pelos investimentos feitos no laboratório de Síntese de Cristais Líquidos.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Departamento de Química.

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e apoio financeiro.

SUMÁRIO

Sumário

1. Introdução	7
2. Revisão da Literatura	8
2.1. Cristais líquidos	8
2.1.1. Cristais líquidos liotrópicos.....	9
2.1.2. Cristais líquidos termotrópicos.....	9
2.3. Heterociclos	12
3. Objetivos.....	13
3.1. Objetivos gerais	13
3.2. Objetivos específicos	14
4. Metodologia	14
4.1. Instrumentação e Reagentes	14
4.2. Moléculas-alvo.....	15
4.3. Metodologia.....	16
4.3.1. Formação do grupo azo	16
5.Resultados e Discussão.....	17
5.1. Síntese dos derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol (CL-124O) e 1,3,4-oxadiazol (CL-134O).....	17
5.2. Síntese do derivado do heterociclo tiadiazol (CL-134S)	25
5.3. Síntese do derivado do heterociclo 1,2,3-triazol (CL-123N).....	28
5.4. Análises termogravimétricas	30
5.5. Foto-isomerização de compostos azo	30
5.6. Azo vs ligação tripla	33
6. Conclusões.....	34
7. Perspectivas.....	36
8. Parte experimental	36
9. Referências Bibliográficas.....	48
10. Anexos	vii

RESUMO

Nas últimas décadas o interesse por moléculas líquido-cristalinas contendo heterociclos tem aumentado consideravelmente devido a sua vasta aplicabilidade. Portanto, para se aprimorar as propriedades e aplicabilidades deste tipo de material, é de suma importância um conhecimento profundo da relação entre estrutura da molécula e as propriedades líquido-cristalinas. Heterociclos e grupos conectores do tipo azo ($N=N$) apresentam grande influência nas propriedades moleculares. Com o objetivo de aprimorar o conhecimento sobre a influência dos diferentes ângulos de curvatura e momentos de dipolo sobre as propriedades térmicas dos materiais, neste trabalho, três novos azo-compostos contendo diferentes heterociclos (1,3,4-tiadiazol, 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol) foram preparados. A estabilidade térmica dos compostos foi determinada por análise termogravimétrica, enquanto que as propriedades líquido-cristalinas foram investigadas por microscopia óptica de luz polarizada, calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raio X. Todos os compostos finais apresentaram bons rendimentos de reação, boa estabilidade térmica e um comportamento líquido-cristalino polimesomórfico, com mesofases N, SmC e, para alguns casos, uma mesofase ainda não completamente elucidada (SmX). O processo de foto-isomerização reversível de azo-compostos em solução foi demonstrado através da técnica de RMN de 1H .

Palavras chave: cristais líquidos, azo-compostos, heterociclos.

1. Introdução

Nas últimas décadas o interesse por moléculas com propriedades líquido-cristalinas tem aumentado, devido à grande aplicabilidade tecnológica em dispositivos optoeletrônicos, que envolvem fotocondutores, diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs); células solares; televisores; computadores; e janelas inteligentes. Embora muitas descobertas acerca destes materiais já tenham sido realizadas, muito ainda tem-se a descobrir, demonstrado sua grande relevância. Portanto, é de suma importância se compreender as relações entre a modificação da estrutura molecular e as propriedades líquido-cristalinas, de forma a se obter moléculas com propriedade desejadas.

Neste projeto foram escolhidos diversos heterociclos, com a intenção de sintetizar moléculas com estruturas semelhantes variando apenas o centro rígido, para que seja possível fazer um estudo comparativo da influência de cada heterociclo (ângulo de curvatura e momento de dipolo) sobre as propriedades mesomórficas e ópticas das moléculas-alvo. Na Figura 1 estão representadas as estruturas das moléculas alvo deste trabalho.

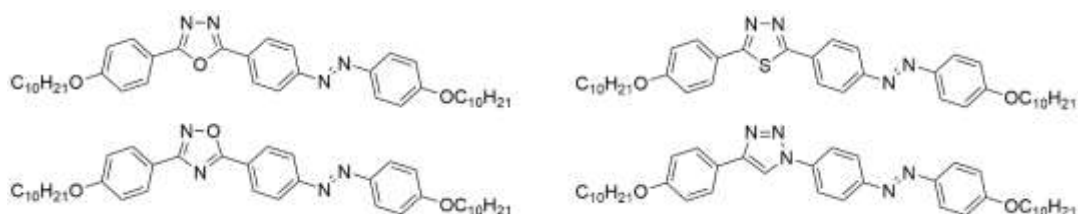


Figura 1. Estrutura das moléculas-alvo.

As estruturas planejadas foram baseadas em moléculas previamente sintetizadas pelo grupo de estudo¹ (Figura 2), as quais possuem uma ligação tripla como grupo conector, para que possa ser feita uma comparação entre a ligação tripla o grupo diazo.

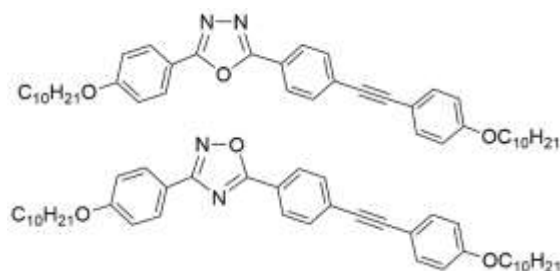


Figura 2. Compostos líquido-cristalinos previamente sintetizados.

2. Revisão da Literatura

2.1. Cristais líquidos

A descoberta do comportamento líquido-cristalino (ou mesomórfico) foi feita pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer, enquanto estudava um derivado do colesterol, o benzoato de colesterila. Ao aquecer o composto, observou que ele tinha dois pontos de fusão reprodutíveis e reversíveis, sendo o primeiro em 145,5 °C (para um líquido turvo) e o segundo em 178,5 °C (para um líquido claro). Reinitzer enviou então a amostra para o físico alemão Otto Lehmann, que investigou os compostos utilizando microscopia de luz polarizada acoplada a uma placa de aquecimento. Lehmann observou que o líquido leitoso era fluido como líquido, mas birrefringente como cristal.² Essas observações deram início aos estudos de cristais líquidos.

O termo cristal líquido representa um estado de agregação da matéria que é intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. O termo “mesofase” é originário da palavra grega *meso*, que significa “no meio” (das fases cristalina e líquida).³ Como regra, uma substância neste estado é fortemente anisotrópica em algumas de suas propriedades, exibindo ainda certo grau de fluidez que, em alguns casos, pode ser comparado à fluidez do líquido ordinário.³

Atualmente, vários compostos orgânicos são conhecidos por suas características líquido-cristalinas. Um requisito essencial para o mesomorfismo ocorrer é que a molécula tenha uma alta anisometria, isto é, ter ao menos uma das dimensões muito maior ou menor do que as outras duas, como em um bastão ou um disco. Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar por uma ou mais mesofases antes de perder sua organização e transitar de fase para um líquido isotrópico. Transições para estes estados intermediários podem ser induzidas puramente por um processo térmico (mesomorfismo termotrópico) ou pela influência de um solvente, em conjunção com a concentração, temperatura, pressão e outros fatores do meio (mesomorfismo liotrópico).²

2.1.1. Cristais líquidos liotrópicos

São formados por dois ou mais componentes, sendo um dos componentes sendo uma molécula anfifílica (contendo uma cabeça polar acoplada a uma ou mais cadeias apolares) e o outro um solvente.

Esses cristais líquidos podem apresentar formação de superestruturas, que se organizam no espaço exibindo certo grau de ordem para minimizar o contato entre as regiões polares e apolares. Neste caso a unidade geradora do mesomorfismo é a micela formada por moléculas anfifílicas, e a variável que determina a existência da fase líquido-cristalina não é mais somente a temperatura, mas também a concentração. Ao exceder uma concentração crítica específica os compostos podem apresentar propriedades mesomórficas.³

2.1.2. Cristais líquidos termotrópicos

São aqueles onde o mesomorfismo depende apenas da própria molécula, sendo induzido pela temperatura. As transições térmicas bem como a caracterização da mesofase, são geralmente acompanhadas pela simples observação das texturas através de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP). Entretanto, técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difratometria de raios X (XRD) são importantíssimas para uma completa e acurada caracterização dos estados líquido-cristalinos.⁴

As transições podem ser classificadas de acordo com a ocorrência da mesofase durante as transições de fase: (i) enantiotrópicas, quando as transições são estáveis e ocorrem no aquecimento e no resfriamento do material; (ii) monotrópicas, quando são metaestáveis e ocorrem somente no resfriamento partindo-se do líquido isotrópico.²

A vasta maioria de cristais líquidos termotrópicos é composta por moléculas calamíticas (em forma de bastão), tendo uma das dimensões bem maior que as outras duas. Segundo a nomenclatura proposta por Friedel, as mesofases dos cristais líquidos calamíticos podem ser classificadas em três tipos: nemáticas (N), colestéricas e esmélicas (Sm).²

Na mesofase nemática, os centros de gravidade das moléculas distribuem-se aleatoriamente pelo espaço e suas posições variam com o tempo. Possuem uma forte correlação entre a orientação de uma molécula e a orientação das suas vizinhas, isto é, uma ordem orientacional. As moléculas se orientam paralelamente uma as outras, mas não há nenhuma ordem posicional de longo alcance, como representado na Figura 3. A direção preferencial usualmente varia, mas uma espécie uniformemente alinhada é opticamente uniaxial e fortemente birrefringente. A mesofase deve sua fluidez à facilidade com que as moléculas podem deslizar umas sobre as outras enquanto mantêm seu paralelismo.²

Na Figura 3 pode ser observada como a mesofase nemática é uma fase intermediária, apresentando alguma ordem molecular, como o estado sólido cristalino, e a fluidez, como um líquido isotrópico.

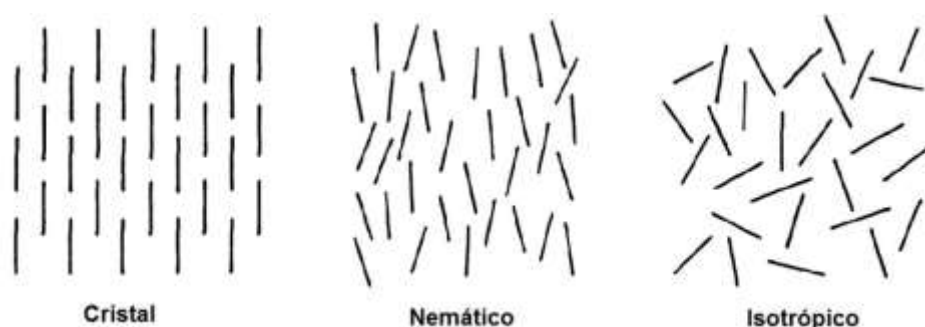


Figura 3. Representação da ordem molecular nas fases cristalina, nemática e isotrópica.

A mesofase colestérica também é um tipo nemático de mesofase, exceto pela presença de moléculas quirais opticamente ativas.

Nas mesofases esmétricas as moléculas estão dispostas em camadas sobrepostas, de igual espessura, onde uma grande variedade de arranjos é possível dentro de cada camada. Na esmética A (Sm A), as moléculas estão dispostas de modo perpendicular ao plano de cada camada, com os seus centros de gravidade (não guardam ordem espacial) irregularmente espaçados entre si, de uma forma semelhante a líquido. Esta mesofase possui propriedades fluidas, mas é muito mais viscosa que a nemática. A esmética C (Sm C), é uma forma inclinada da esmética A, como mostrado na Figura 4.²

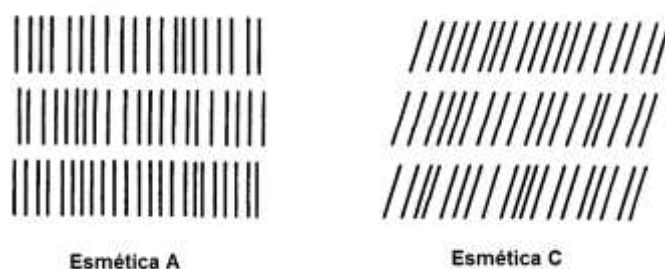


Figura 4. Representação do arranjo molecular na mesofase esmética.

Cristais líquidos termotrópicos calamíticos, tem geralmente em sua estrutura um ou mais anéis aromáticos (A e B), como centros rígidos da estrutura, grupos conectores (L) entre estes anéis e cadeias alifáticas nas extremidades (parte flexível), podendo ter também grupos polares (G), os quais irão alterar a polaridade e o empacotamento das moléculas, como mostrado na Figura 5.

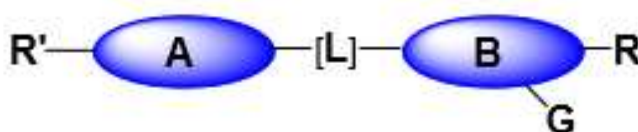


Figura 5. Estrutura genérica de cristais líquidos termotrópicos calamíticos.

Neste projeto foram planejadas estruturas moleculares em forma de bastão de hóquei, as quais são uma pequena modificação da forma calamítica.

Para que os compostos apresentem propriedades líquido-cristalinas, faz-se necessário sintetizar moléculas que apresentem um centro rígido alongado. Portanto, as moléculas alvo deste projeto foram planejadas sendo constituídas por um núcleo rígido contendo anéis aromáticos, um heterociclo e grupo conector azo, além de longas cadeias alifáticas periféricas. O núcleo induz a ordem estrutural necessária, enquanto as cadeias induzem a mobilidade existente nos cristais líquidos.³ Os heterociclos, e a ligação azo (N=N) permitirão a completa conjugação eletrônica. Além disso, os heterociclos empregados promovem a curvatura da forma de bastão de hóquei, alteram o ângulo de curvatura conforme o diferente heterociclo. Os conectores azo, quando estiverem na conformação *trans*, permitirão que a molécula tenha a anisometria alongada necessária ao mesomorfismo.

2.2. Azo-compostos

Azo-compostos são caracterizados pela ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio ($N=N$). Os compostos azo-aromáticos ($Ar - N = N - Ar$), são estáveis e se tornaram conhecidos devido as suas colorações intensas, que os levaram a serem utilizados como corantes de baixo custo.

A facilidade e a versatilidade de síntese dos azo-compostos fazem deles uma ótima escolha para sintetizar várias moléculas com grupo arila, uma vez que o método se mostra prático para a introdução de variados grupos funcionais em anéis aromáticos.⁵

Devido à presença de uma dupla ligação entre os nitrogênios, os compostos azo-aromáticos apresentam isomeria *cis-trans*. A configuração *trans* é a mais estável, mas se converte na forma *cis* (de maior energia) através da irradiação de luz ultravioleta. Energia na forma de luz em outro comprimento de onda ou na forma de calor faz com que o isômero *cis* converta-se ao *trans*. As aplicações dos compostos azo-aromáticos na tecnologia, são baseadas no efeito "liga-desliga" opticamente induzido.⁶

Azo-compostos são bastante utilizados como unidade geradora de mesomorfismo termotrópico por vários motivos: por promover a linearidade na estrutura, o que é importante para estruturas calamíticas; devido a sua alta estabilidade térmica; por sua conjugação; e pelos efeitos foto-induzidos que podem sofrer. A mudança de forma induzida por luz, pode causar mudanças consideráveis nas propriedades do material.

2.3. Heterociclos

Os heterociclos são usados como centros rígidos em cristais líquidos e têm grande influência nestes materiais devido a sua habilidade de conceder dipolos laterais e/ou longitudinais combinados com mudanças na estrutura molecular.⁷ A incorporação de heteroátomos pode resultar em mudanças consideráveis nas mesofases e em suas propriedades, devido a diferença de polarizabilidade

e eletronegatividade da maioria dos heteroátomos (S, O e N), em relação ao carbono.^{8,9}

As estruturas moleculares dos heterociclos utilizados neste projeto, juntamente com seus respectivos ângulos de curvatura e momento dipolo (μ) estão representados na Figura 6.

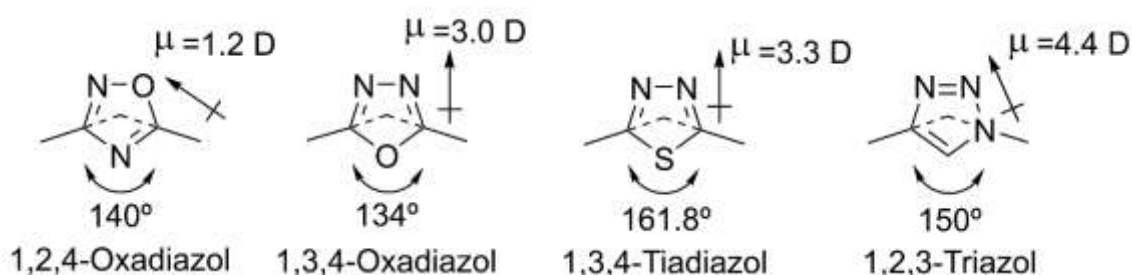


Figura 6. Estruturas moleculares, ângulos de curvatura e momento dipolo (μ) dos heterociclos de interesse.⁹

Analisando-se o ângulo de curvatura que cada heterociclo proporciona à estrutura molecular, pode-se imaginar que quanto maior o ângulo, melhor será o empacotamento das moléculas, simplesmente levando-se em consideração o efeito estéreo. Estudos realizados com moléculas de estruturas semelhantes, variando apenas o heterociclo, de 1,3,4-oxadiazol para 1,3,4-tiadiazol, mostraram que os compostos derivados do 1,3,4-tiadiazol, com maior ângulo de curvatura, são mais suscetíveis a apresentar propriedades líquido cristalinas.^{10,11}

3. Objetivos

3.1. Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar azo-compostos derivados dos heterociclos 1,3,4-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol e 1,2,3-triazol com estrutura do tipo bastão de hóquei e elevada anisometria. E realizar um estudo comparativo entre suas propriedades líquido-cristalinas e propriedades óticas.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar compostos intermediários e finais com estruturas moleculares capazes de gerar fases líquido-cristalinas;
- caracterizar todos os compostos intermediários e finais através de análises de suas propriedades físicas (ponto de fusão), análises de infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio e de Carbono ^{13}C ;
- determinar as temperaturas de transição e caracterizar as mesofases através de observação em microscópio de luz polarizada (MOLP), DSC, TGA e difração de raios X.
- avaliar a influência do momento de dipolo e curvatura do heterociclo sobre as propriedades líquido-cristalinas dos mesógenos;
- comparar os produtos com moléculas similares já publicadas na literatura que apresentam a ligação tripla $\text{C}\equiv\text{C}$ no lugar da ligação azo, determinando as vantagens e desvantagens de cada grupo conector com relação às propriedades térmicas, líquido-cristalinas e fotofísicas.

4. Metodologia

4.1. Instrumentação e Reagentes

Os espectros de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus 400 MHz ou Bruker AC-200F, usando TMS como padrão interno. Os espectros de IV foram obtidos em aparelho Perkin-Elmer, modelo Spectrum Two, em pastilhas de KBr. Os pontos de fusão, transições de mesofases e texturas mesomórficas foram analisados em um microscópio de luz polarizada Olympus BX50 equipado com câmera digital modelo Olympus DP73 e acoplado a uma placa de aquecimento controlado modelo Mettler Toledo FP-82 Hot Stage. As temperaturas de transição assim como os respectivos valores de ΔH foram obtidos por DSC utilizando um instrumento da marca TA equipado com um módulo Q2000. Já as temperaturas de decomposição foram determinadas em um instrumento da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas utilizando dois equipamentos diferentes. Para as moléculas estudadas na seção 3.1, as medidas foram realizadas com o difratômetro X'PERT-PRO (Panalytical) usando radiação Cu K α (λ = 1.5418 Å), com uma potência aplicada de 1.2 kVA. As varreduras foram feitas de modo contínuo a partir de 2° até 30° (ângulo 2 θ) e os feixes difratados foram coletados com o detector "X'Celerator". A preparação das amostras foi realizada pelo aquecimento de uma pequena quantidade do composto estudado sobre uma lâmina de vidro, localizada sobre uma unidade de aquecimento controlado (TCU2000 – Anton Paar). As medidas foram realizadas no aquecimento e/ou no resfriamento, dependendo da necessidade.

Os reagentes utilizados na síntese dos compostos foram adquiridos comercialmente (Aldrich, Merck, Acros e Vetec) e empregados sem qualquer purificação. Os solventes tolueno e diclorometano foram secos com peneira molecular do tipo 4 Å. A piridina utilizada nas reações foi previamente destilada sob KOH. O THF seco utilizado foi comercialmente adquirido.

4.2. Moléculas-alvo

Os compostos finais almejados neste trabalho estão representados na Figura 7. Nota-se que todos as moléculas apresentam estruturas similares, em forma de bastão de hóquei, variando o heterociclo entre: 1,3,4-oxadiazol, 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-tiadiazol e 1,2,3-triazol.

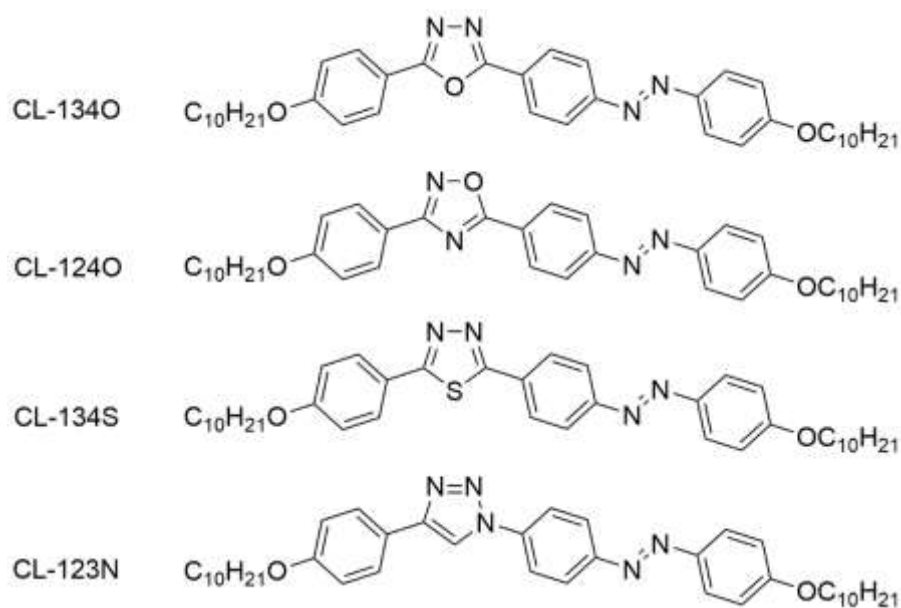


Figura 7. Estrutura das moléculas-alvo.

4.3. Metodologia

Neste trabalho, almejando a obtenção dos produtos finais planejado, foram utilizadas reações de diazotação, acoplamento azo, eterificação de Williamson, reação de Sonogashira, reação de Lawesson e cicloadição 1,3-dipolar.

As purificações foram realizadas por recristalização e colunas cromatográficas de sílica com diversos solventes.

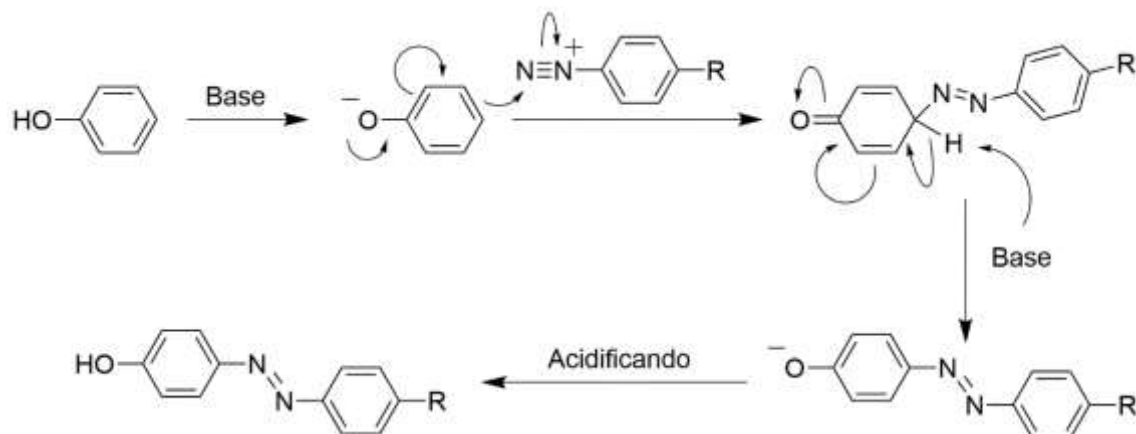
As caracterizações dos compostos foram realizadas por medidas de ponto de fusão, espectrofotometria de IV e espectrometria de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

4.3.1. Formação do grupo azo

A síntese dos compostos-alvo parte do ataque nucleofílico de uma espécie aromática rica em elétrons a um eletrófilo fraco (o sal de diazônio). No Esquema 1 está representada a reação geral de acoplamento azo, na qual envolve o acoplamento do sal de diazônio com o íon fenolato. Já no Esquema 2, está apresentado o mecanismo geral de Substituição Eletrofílica Aromática (SEAr) desta reação.



Esquema 1. Reação de acoplamento diazo.



Esquema 2. Mecanismo de Substituição Eletrofílica Aromática da formação do grupo azo.

Todas as moléculas-alvo contidas neste trabalho contêm grupos azo em sua estrutura molecular, e independentemente da rota sintética empregada, esta foi a metodologia usada para sintetizá-las.

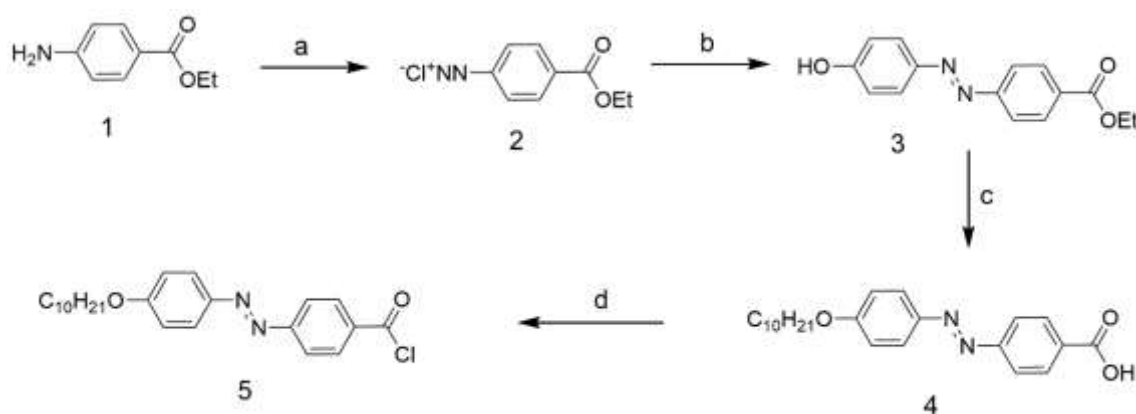
5. Resultados e Discussão

5.1. Síntese dos derivados dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol (CL-124O) e 1,3,4-oxadiazol (CL-134O)

A rota sintética empregada para obtenção dos produtos derivados dos heterociclos oxadiazol está representada nos esquemas 3, 4 e 5.

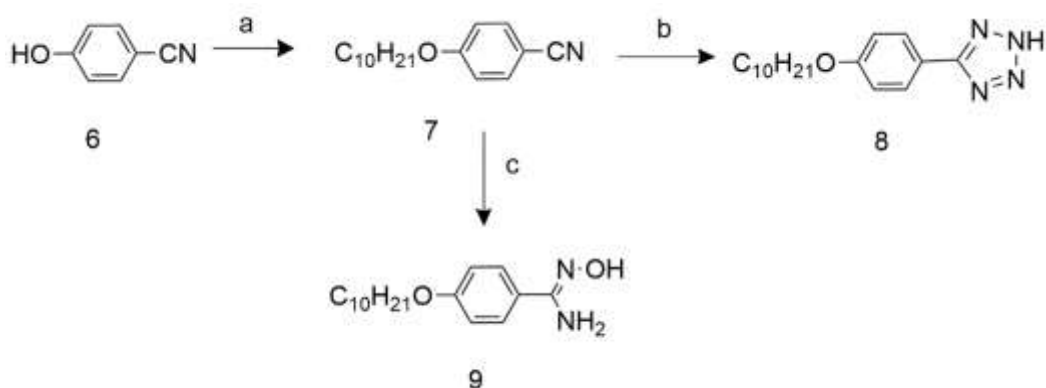
As sínteses foram iniciadas pela formação do composto azo **5**, essencial da síntese dos produtos derivados do heterociclo oxadiazol. Partindo do composto 4-aminobenzoato de etila (**1**), adquirido comercialmente, este foi reagido com ácido clorídrico e nitrito de sódio em água, resultando no sal de diazônio (**2**). Posteriormente, o sal de diazônio reagiu com fenol e carbonato de potássio dissolvidos em água, formando o composto azo **3**. Empregando a reação de eterificação de Williamson, a hidroxila do composto **3** foi alquilada utilizando-se 1-bromodecano e carbonato de potássio em butanona. Em seguida, o grupo éster foi hidrolisado com hidróxido de potássio em

THF/etanol/água e, após acidificação do meio com ácido clorídrico, foi obtido o ácido carboxílico **4**. O ácido foi então reagido com cloreto de oxalila e quantidade catalítica de DMF em diclorometano seco para formar o intermediário cloreto de ácido **5**. Entretanto, esta última reação só foi realizada em pequenas quantidades e para uso imediato, devido à alta reatividade do produto **5**.



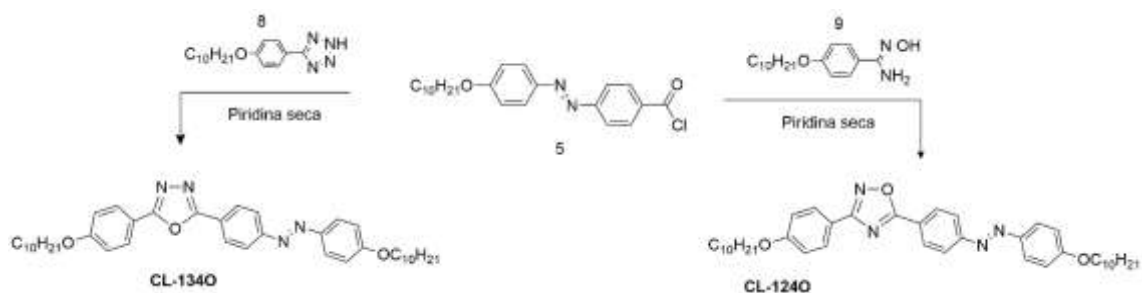
Esquema 3. Rota sintética do intermediário **5**. Reagentes: a) HCl, NaNO₂, H₂O; b) fenol, K₂CO₃, H₂O; c) i) C₁₀H₂₁Br, K₂CO₃, butanona; ii) KOH, Etanol/H₂O, HCl; d) cloreto de oxalila, DMF, CH₂Cl₂ seco.

Para a formação dos produtos finais, outros intermediários são necessários, os quais foram preparados em paralelo à síntese do cloreto de ácido **5** (Esquema 4). A alquilação da 4-hidroxibenzonitrila (**6**) para formar o intermediário **7** se deu pela reação do fenol **6** com 1-bromodecano, carbonato de potássio e butanona como solvente. A 4-deciloibenzonitrila (**7**) deu origem a dois intermediários-chave. O primeiro, o intermediário tetrazol **8**, necessário para a síntese do **CL-134O**, foi obtido através da reação com azida de sódio e cloreto de amônio em DMF. O segundo, o intermediário *N*'-hidroxibenzimidamida **9**, necessário para a síntese do **CL-124O**, foi sintetizado através da reação com cloreto de hidroxilamina em água e metanol.



Esquema 4. Rota sintética dos intermediários 5-(4-deciloifenil)tetrazol (**8**) e 4-(deciloxi)-N'-hidroxibenzimidamida (**9**). Reagentes: a) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, K_2CO_3 , butanona; b) NaN_3 , NH_4Cl , DMF; c) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, H_2O /metanol.

A síntese dos compostos finais derivados do heterociclo oxadiazol ocorreu pela reação do cloreto de ácido **5** com os intermediários **8** e **9** em piridina seca, resultando nos compostos **CL-1340** e **CL-1240**, respectivamente (Esquema 5).¹²



Esquema 5. Síntese das molécula alvo **CL-1340** e **CL-1240**.

Após a preparação e purificação bem-sucedida dos produtos finais **CL-1240** e **CL-1340**, os mesmos tiveram suas propriedades térmicas e líquido-cristalinas investigadas. Através de análises de MOLP, observou-se que ambas as moléculas finais possuem comportamento líquido-cristalino. As temperaturas de transição foram então determinadas por MOLP e ratificadas por DSC (Tabela 1), o qual permitiu ainda obter os valores de energias envolvidas em cada transição de fase. Além disso, análises de XRD permitiram obter mais informações sobre os tipos de mesofases observadas, complementando os dados observados por MOLP (mostrado nas Figuras 8-10). As mesofases observadas e suas temperaturas de transição estão apresentadas na Tabela 1. Como pode ser observado nas Figuras 8 e 10, ambos os produtos apresentam comportamento líquido-cristalino semelhante, com mesofases N e SmC, além

de uma mesofase não completamente elucidada, a qual foi designada como SmX. Ambos os compostos apresentam texturas *Schlieren* e mármore. No aquecimento, o composto **CL-124O** apresenta uma maior faixa de mesofases além de menores temperaturas de transição. No resfriamento, porém, não é observada a cristalização do **CL-134O**, sendo ela observada apenas durante o reaquecimento do material.

De modo bastante intrigante, através do leve descruzamento dos polarizadores, foi observada a formação de domínios claros/escuros que se alternam dependendo da disposição dos polarizadores (Figura 9). Isto segue a formação de estruturas helicoidais com quiralidades opostas. Este comportamento, mais comumente observado para cristais líquidos do tipo banana contendo grupos ésteres, não era esperado e mais investigações devem ser realizadas na tentativa de compreender tal fenômeno

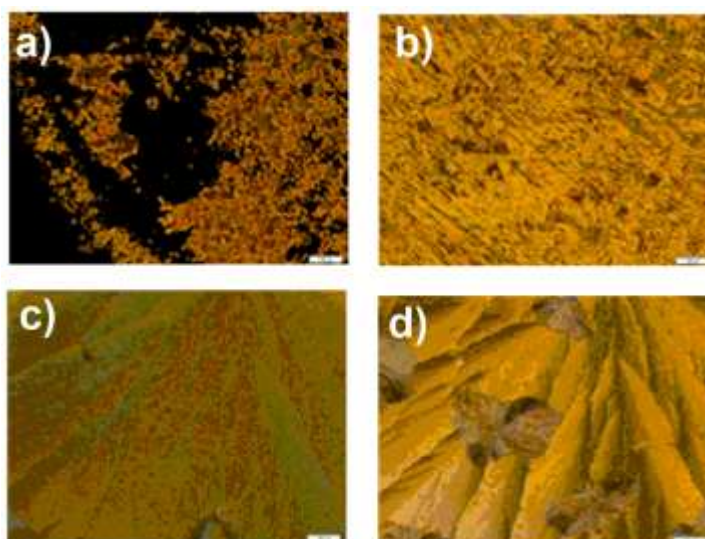


Figura 8. Caracterização das mesofases do composto **CL-134O** por MOLP. a) Fase nemática em 174 °C; b) fase SmC em 152 °C; c) baixa birrefringência na SmX a 141 °C; d) cristalização observada em 90 °C no reaquecimento a partir da fase SmX superresfriada.

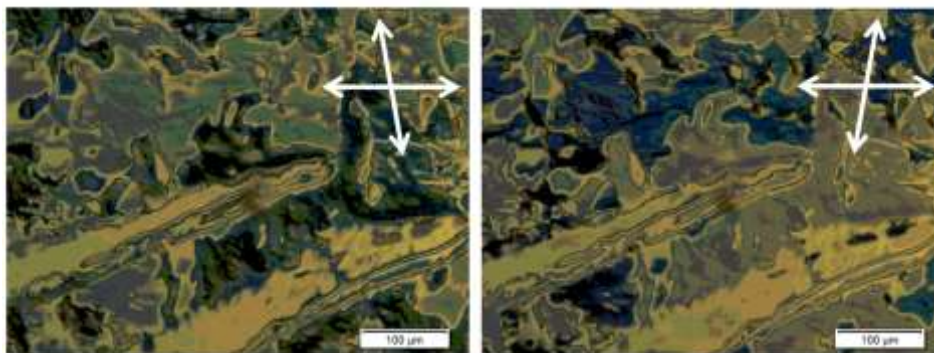


Figura 9. Caracterização das mesofases do composto **CL-134O** por MOLP. Para a fase SmC, formação de domínios de quiralidades opostas podem ser observadas alterando ligeiramente (10°) a direção dos polarizadores (ilustradas pelas setas nas Figuras).

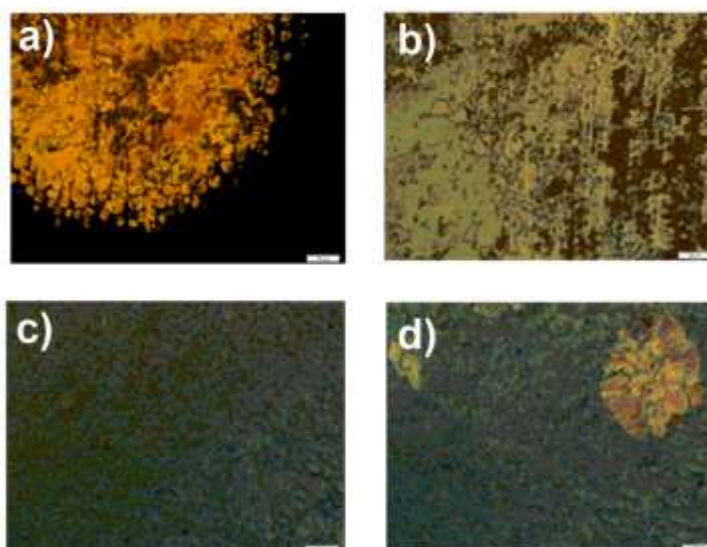


Figura 10. Caracterização das mesofases do composto **CL-124O** por MOLP. a) Transição de fase Isotrópica - Nemática em 204°C ; b) Fase SmC em 175°C ; c) Baixa birrefringência na fase SmX monotrópica em 103°C ; d) Cristalização observada no resfriamento posterior (97°C).

A caracterização das transições de fase e as energias envolvidas foram realizadas por DSC, os termogramas estão representados nas Figuras 11 e 12, para os produtos **CL-134O** e **CL-124O**, respectivamente.

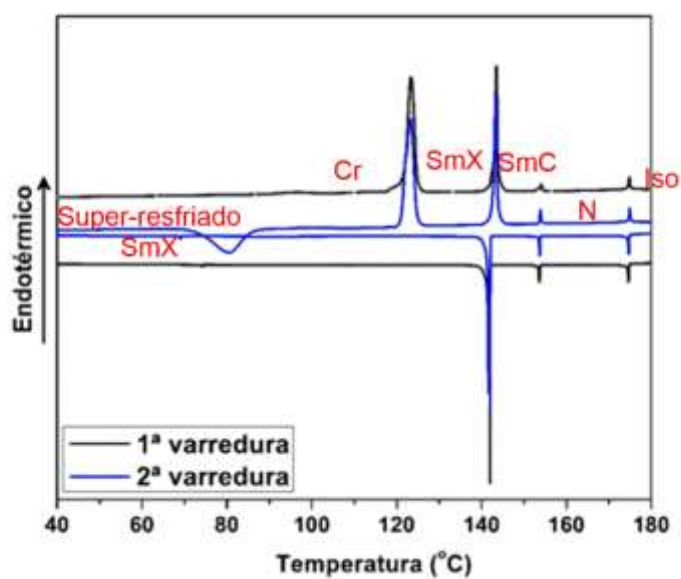


Figura 11. Termograma do composto CL-1340.

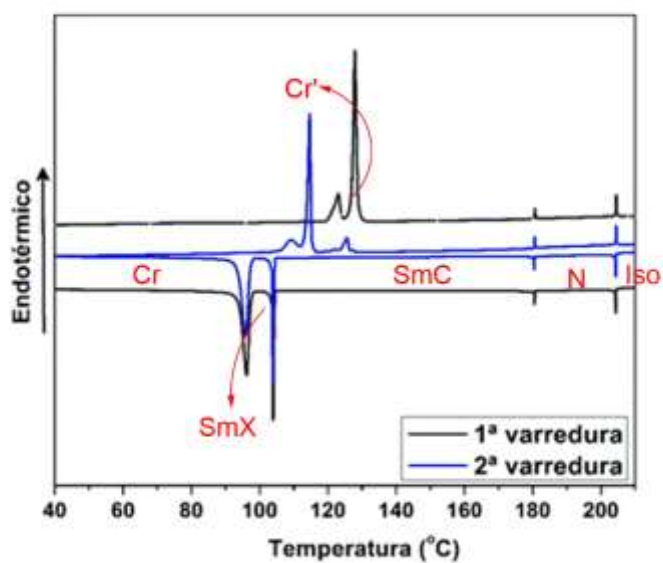


Figura 12. Termograma do composto CL-1240.

Com a finalidade de se obter maiores informações acerca da organização molecular na mesofase e ratificar as informações obtidas por MOLP, foi feita a análise de difratometria de raios X dos compostos no estado líquido cristalino. Os difratogramas são exibidos nas figuras 13 e 14.

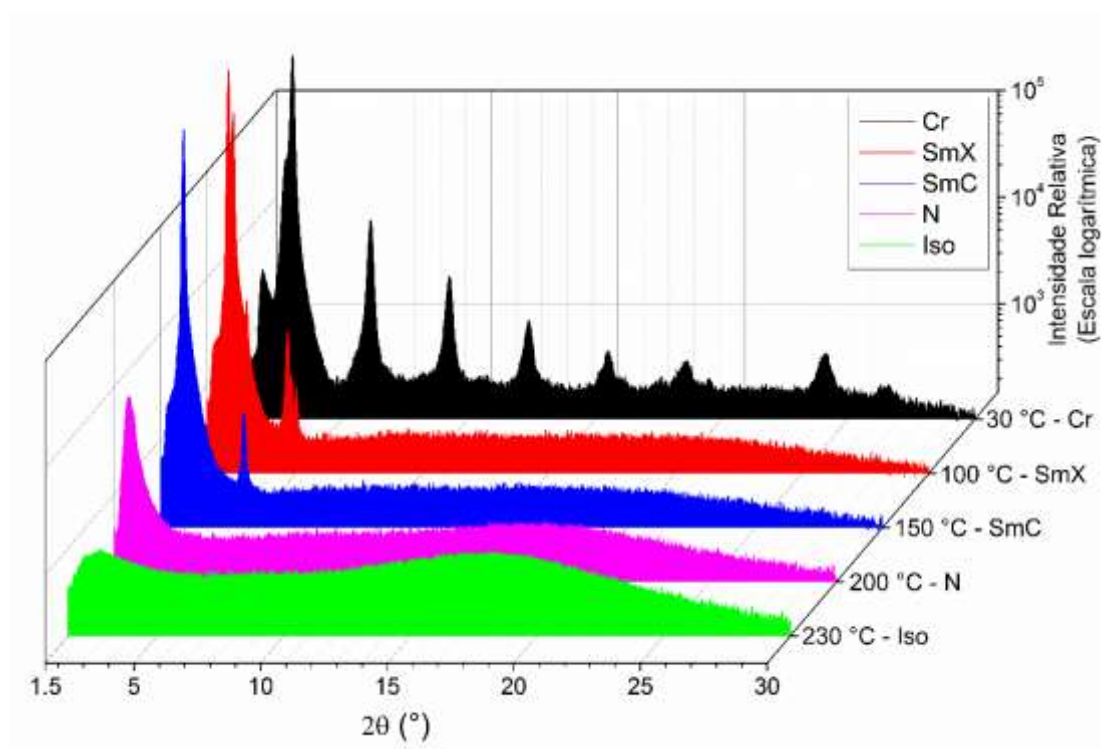


Figura 13. Difratoograma de raios X do composto **CL-1340**.

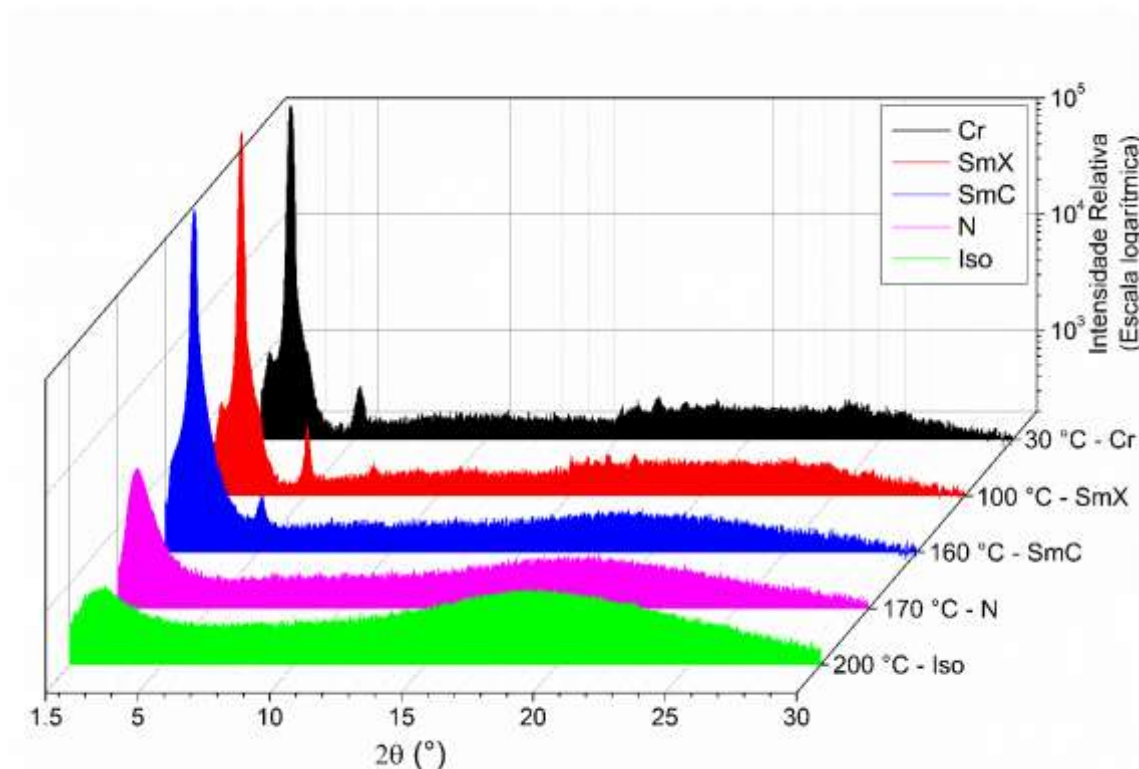


Figura 14. Difratoograma de raios X do composto **CL-124O**.

A ausência de picos no estado líquido isotrópico, confirma a completa aleatoriedade das moléculas neste estado. Na mesofase nemática, a ausência de picos definidos indica que as moléculas não apresentam uma ordem posicional definida. Por outro lado, em 150 °C, a formação de picos na região de baixo ângulo, onde a razão do primeiro pico pelo segundo é um número inteiro, indica a formação de camadas, o que caracteriza uma mesofase esméctica.¹³

Segundo a estimativa computacional fornecida pelo software ChemBio3D Ultra, o comprimento das moléculas **CL-134O**, **CL-124O** e **CL-134S** é de aproximadamente 45 Å. A diferença entre esse valor e o valor do primeiro pico obtido através dos difratogramas (relativo ao tamanho das camadas) nos permite interpretar que as moléculas não se encontram orientadas de modo perpendicular ao plano das camadas, mas sim inclinadas. Isso confirma a organização das moléculas em uma mesofase do tipo SmC.

A análise de difratometria de raios X indica que a mesofase desconhecida apresenta um padrão esméctico, ou seja, em camadas, sendo por isso denominada de SmX. Além disso, a ausência de vários picos em regiões

de ângulos mais altos (conforme observado para o produto **CL-124O** a 30 °C) ratifica o estado superresfriado observado para o produto 1,3,4-oxadiazol; além disso, a ausência de picos na região torno de 20-25 2 θ para as mesofases SmX de ambos compostos oxadiazóis indica que estas não se tratam de mesofases hexáticas (por exemplo, SmB, SmI, SmF), nas quais uma organização dentro das camadas também é observada. Maiores investigações serão realizadas objetivando-se a correta elucidação da organização molecular nas respectivas mesofases SmX.

5.2. Síntese do derivado do heterociclo tiadiazol (**CL-134S**)

A rota sintética do derivado do heterociclo tiadiazol está representada no Esquema 6.¹⁴ A síntese da molécula-alvo **CL-134S** iniciou-se com a alquilação do 4-hidroxibenzoato de metila (**10**) com 1-bromodecano e carbonato de potássio em butanona. Em seguida, a reação com hidrazina em etanol, formou a hidrazida **11**, que reagiu com o intermediário cloreto de ácido **5** em diclorometano seco, formando o intermediário dihidrazida **13**. Finalizando, foi feita a ciclização de **13** com o reagente de Lawesson fornecendo a molécula alvo **CL-134S**.

O reagente de Lawesson, representado na Figura 15, tem o papel de trocar átomos de oxigênio por átomos de enxofre, neste caso, transformando o grupo C=O (carbonil) por um grupo C=S.

Este reagente pode converter o grupo oxo de cetonas para tionas mesmo na presença de vários grupos funcionais, tais como anéis aromáticos e heterocíclicos, etc.¹⁵

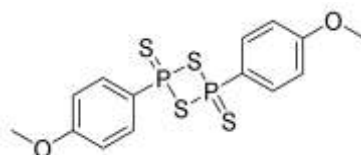
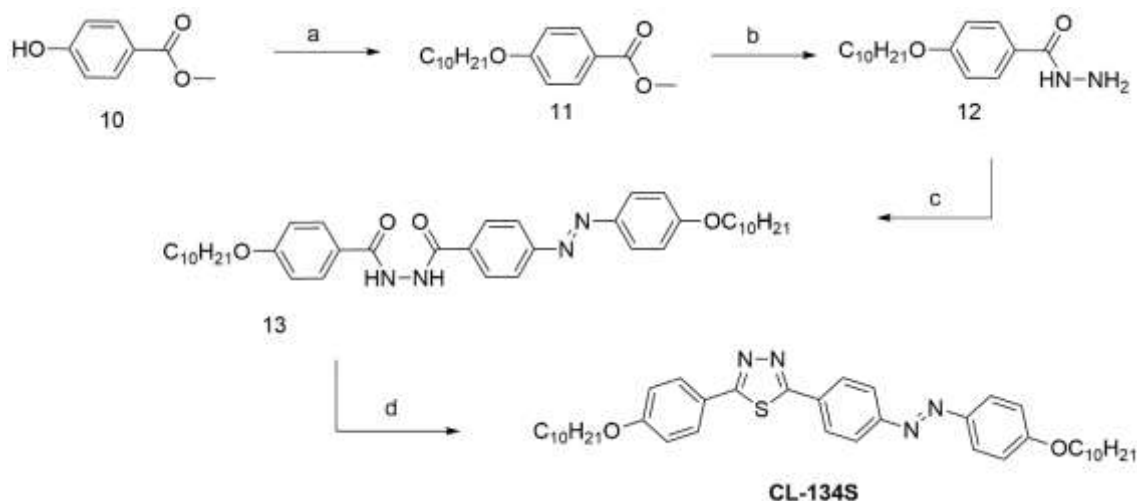


Figura 15. Reagente de Lawesson.



Esquema 6. Síntese da molécula alvo **CL-134S**. Reagentes: a) $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Br}$, K_2CO_3 e butanona; b) NH_2NH_2 , etanol; c) intermediário **5**, piridina seca; d) Reagente de Lawesson, tolueno seco ou THF seco.

Nas primeiras tentativas de ciclar a hidrazida **13** para formar o heterociclo 1,3,4-tiadiazol, foi utilizado um frasco de reagente de Lawesson que já havia sido utilizado anteriormente pelo mesmo grupo de pesquisa. A reação foi realizada em tolueno seco, atmosfera de argônio e refluxo, e assim foi obtido apenas o subproduto desta reação, o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, em duas tentativas. A confirmação da formação exclusiva do subproduto 1,3,4-oxadiazol se deu por cromatografia de camada delgada, ponto de fusão e RMN de ^1H , apresentando sempre o mesmo comportamento quando em comparação com o composto **CL-134O**, que possui mesma estrutura.

Foi então aberto um novo frasco do reagente de Lawesson e a reação foi realizada novamente com tolueno seco, porém desta vez a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Foi observado por cromatografia de camada delgada a formação de 2 produtos, sendo caracterizados depois como os composto **CL-134S** e **CL-134O**, mas o derivado do tiadiazol foi formado em muito pouca quantidade, quando comparado com o derivado do oxadiazol, formado juntamente. Uma última tentativa desta reação foi realizada em THF seco a $50\text{ }^\circ\text{C}$, mas não foi observada a formação de nenhum produto mesmo após 48 horas de reação. De qualquer forma, a pequena quantidade obtida já foi suficiente para as caracterizações térmicas e estruturais necessárias.

No primeiro caso, a insolubilidade do intermediário dihidrazida (**13**) em tolueno parece ser o fator determinante. Neste caso, a ciclização térmica para formação do heterociclo 1,3,4-oxadiazol parece ser mais favorecida do que a troca dos oxigênios da carbonila por enxofre. Para que isto fosse mais favorecido, a solubilidade do material teria de ser maior no solvente. Portanto, o solvente foi alterado para THF anidro. Entretanto neste caso, a temperatura empregada na reação foi de apenas 50 °C, o que não se mostrou suficiente para promover a ciclização.

O composto **CL-134S** apresenta comportamento mesomórfico bastante estável, com uma grande faixa de temperatura, o qual foi inicialmente observado pela análise de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP). Esta análise também indicou a presença de duas mesofases, a SmC e a N, as quais foram observadas tanto no aquecimento como no resfriamento. Quando ocorre este comportamento o cristal líquido é designado como enantiotrópico. As texturas das mesofases observadas por MOLP e que permitiram as atribuições acima citadas estão mostradas abaixo, na Figura 12.

Podemos observar nas três figuras abaixo dois tipos preferencias de alinhamentos para as moléculas. No do lado esquerdo das imagens, um alinhamento preferencialmente plano das moléculas é observado, resultando em texturas do tipo *Schlieren*, (14a,b) e tipo-mosaico (14c). Por outro lado, um alinhamento perpendicular ou inclinado das moléculas é observado na região à direita das microfotografias, mostrando texturas homeotrópica (14a), leque-quebrado (14b) e de cristalização (14c).



Figura 14. Caracterização das mesofases do composto CL-134S por MOLP. a) Transição do líquido isotópico para a fase nemática em 285 °C; b) Fase SmC com alinhamentos paralelos e perpendiculares das moléculas em 190 °C; c) Estado cristalino em 85 °C.

Para ratificar o comportamento líquido-cristalino, além do MOLP, foi realizado análise de DSC, a qual forneceu as temperaturas e energias de transição do composto, mostrada na Figura 17. Medidas de XRD com temperatura variada também foram empregadas para se obter maiores informações acerca da organização molecular nas mesofases. Os resultados corroboram com as observações realizadas por MOLP, que as mesofases tratam-se de N e SmC.

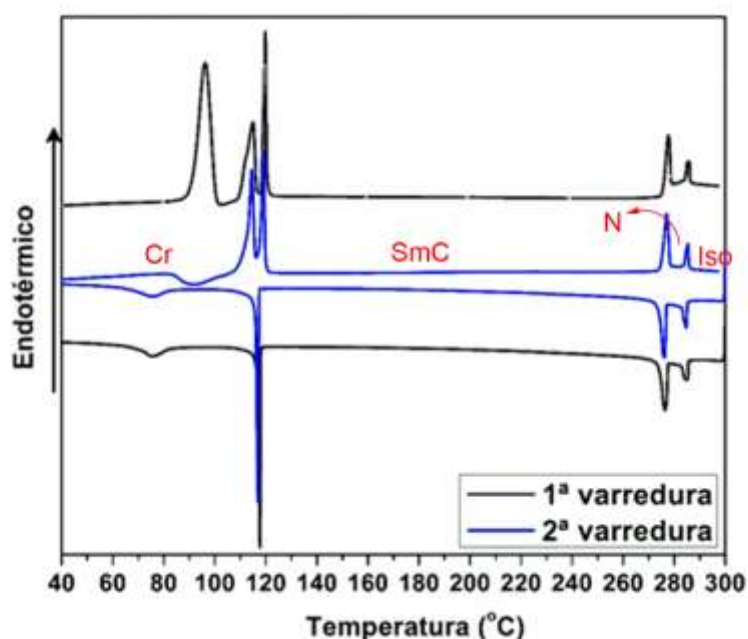
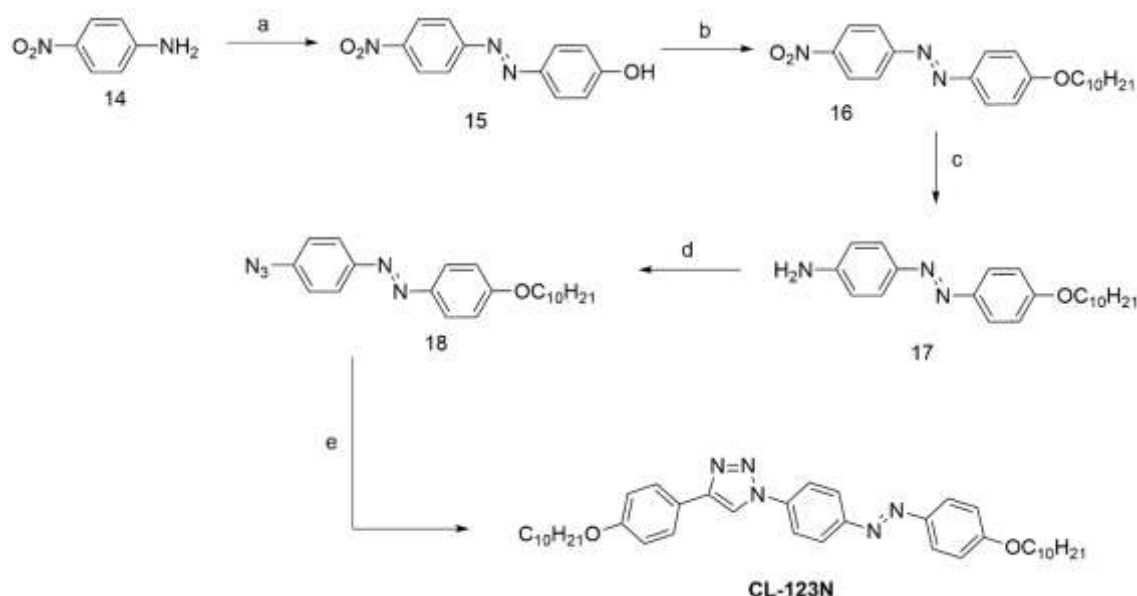


Figura 17. Termograma do composto **CL-134S**.

5.3. Síntese do derivado do heterociclo 1,2,3-triazol (**CL-123N**)

A síntese do produto derivado do heterociclo 1,2,3-triazol **CL-123N**^{16,17} iniciou-se pela formação da ligação azo através da inicial diazotação da 4-nitroanilina (**14**) seguida da reação com fenol em meio aquoso básico. Posteriormente foi realizada a alquilação do grupo fenólico e redução do grupo nitro para amino. O produto 1-deciloxi-4-etinilbenzeno foi sintetizado a partir de metodologias bem fundamentadas pelo nosso grupo de pesquisa.¹⁸ Finalizando, a anilina **17** é convertida na azida **18**, grupo este necessário para

reagir com o 1-deciloxi-4-etinilbenzeno através de uma ciclização mediada por cobre (I), para resultar no heterociclo 1,2,3-triazol, conforme o Esquema 7.



Esquema 7. Síntese da molécula alvo **CL-123N**. Reagentes: (a) i) HBF₄, NaNO₂, H₂O; ii) fenol, K₂CO₃, H₂O; b) C₁₀H₂₁Br, K₂CO₃, butanona; c) Na₂S, Etanol, H₂O; d) t-butilnitrito, azido trimetilsilano, CH₂Cl₂ e acetonitrila; e) 1-deciloxi-4-etinilbenzeno, Cu(OAc)₂, ascorbato de sódio, THF e H₂O.

Foram encontrados problemas de solubilização da azida **18** na metodologia para a formação do heterociclo triazol. Foram realizadas duas tentativas, uma em etanol/água, com iodeto de cobre (I), e outra em THF com ascorbato de cobre e acetato de cobre (II), ambas a 50 °C. Em etanol/água, o 1-deciloxi-4-etinilbenzeno entra em solução quando a solução é aquecida, mas a azida **18** fica insolúvel. Em THF, ambos os compostos são solúveis, mas não foi observada a formação de nenhum produto, mesmo após 48 horas de reação.

Desta forma, a síntese do composto final **CL-123N** não foi finalizada. Mas todos os intermediários necessários para sua rota sintética foram sintetizados e caracterizados com sucesso. O composto azido **18** foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho, onde há a presença de uma banda em 2120 cm⁻¹, característica da ligação azida N=N=N.

5.4. Análises termogravimétricas

Os três produtos sintetizados apresentam grande estabilidade térmica, com perdas significativas de massa ocorrendo apenas acima dos 300 °C, representadas na Figura 18. Maiores estabilidades térmicas são observadas para os compostos **CL-134O** e **CL-134S**.

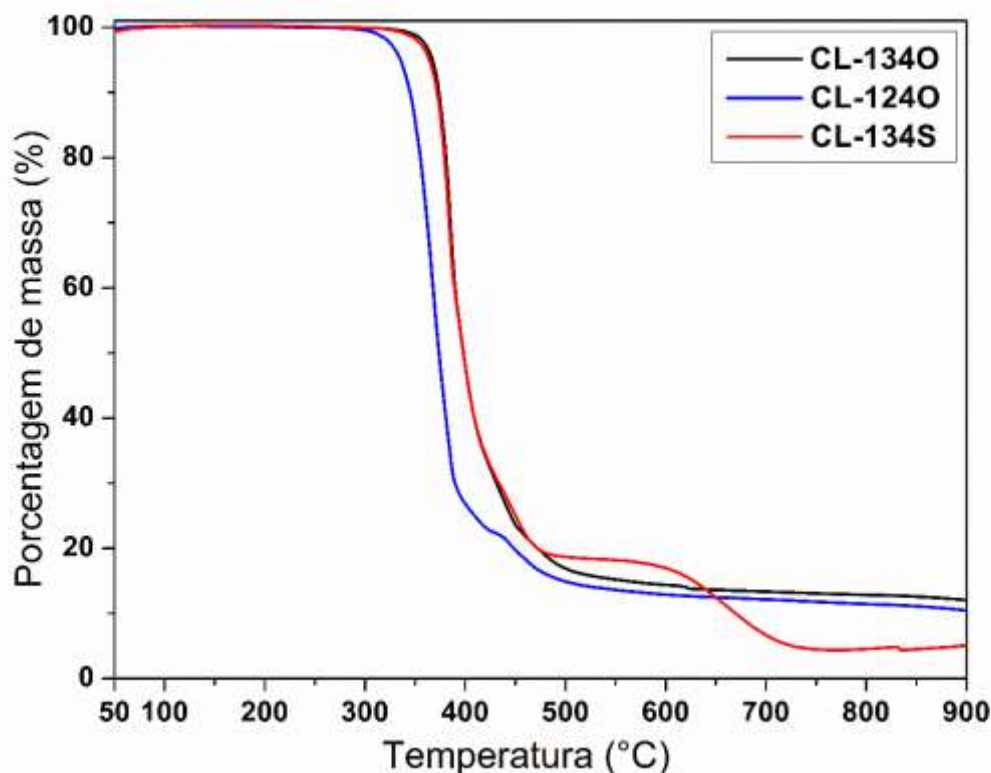


Figura 18. Análise termogravimétrica dos compostos derivados do 1,3,4-oxadiazol (**CL-134O**), 1,2,4-oxadiazol (**CL-124O**) e 1,3,4-tiadiazol (**CL-134S**).

5.5. Foto-isomerização de compostos azo

Segundo a literatura⁶ compostos contendo a ligação azo podem sofrer isomerização *trans-cis* de forma reversível, como mostrado na Figura 19. Nestes casos, o isômero *trans* poderia assumir a conformação do isômero *cis*, a partir de uma incidência de radiação com um determinado comprimento de onda, e voltaria a forma *trans* com aquecimento ou pela utilização de outra radiação em comprimento de onda.

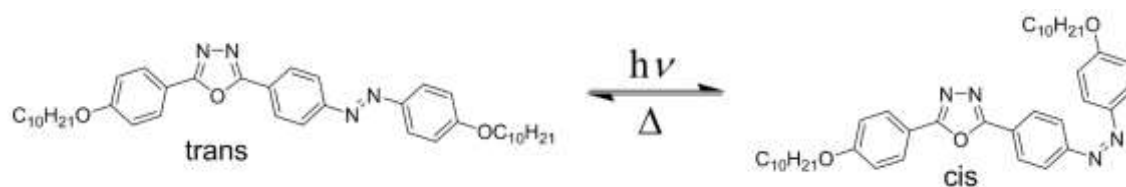


Figura 19. Representação da isomerização reversível dos compostos azo.

Para comprovar esse comportamento, foram realizadas análises comparativas de RMN de ^1H . Uma amostra do composto **CL-134O** dissolvida em CDCl_3 e inserida em um tubo apropriado para análise de RMN, e assim a primeira análise de RMN de ^1H foi realizada. O mesmo tubo foi submetido a 15 minutos de incidência radiação UV, e foi novamente analisado por RMN de ^1H . O tubo foi levado a aquecimento, e mais uma vez analisado por RMN de ^1H . Os espectros resultantes estão apresentados nas Figuras 20 e 21. Nesta, três espectros são visíveis: O primeiro (preto) foi obtido para composto na forma *trans*; O segundo (vermelho) foi obtido após 15 minutos de irradiação com radiação ultravioleta; O terceiro e último espectro (azul), foi obtido após o aquecimento da amostra pelo período aproximado de 2 minutos.

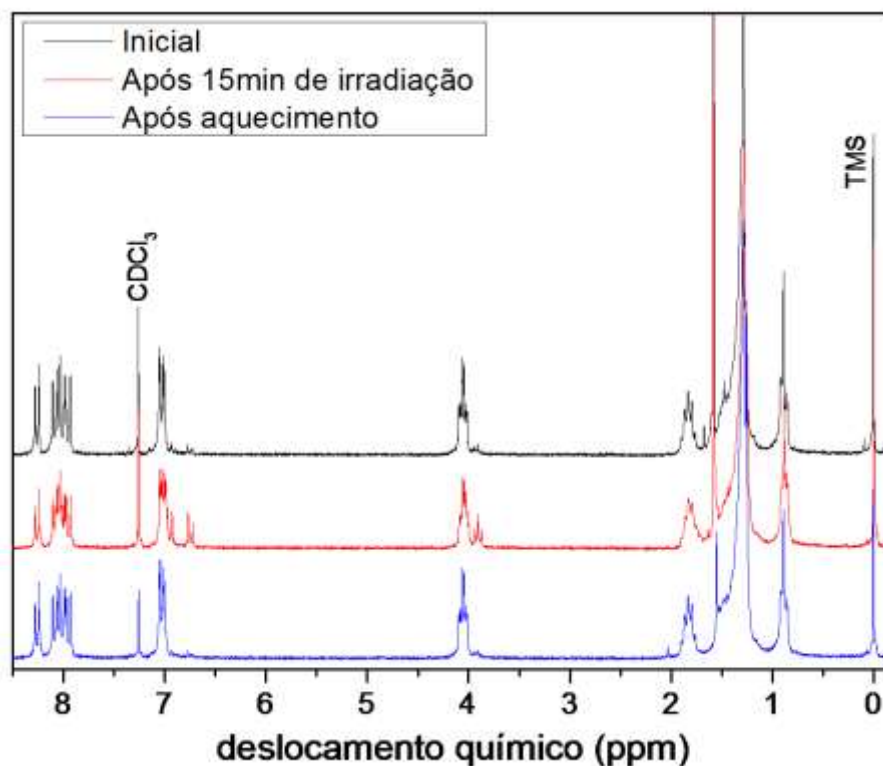


Figura 20. Comparação dos espectros de RMN ^1H , dos isômeros *cis* e *trans* dos compostos azo.

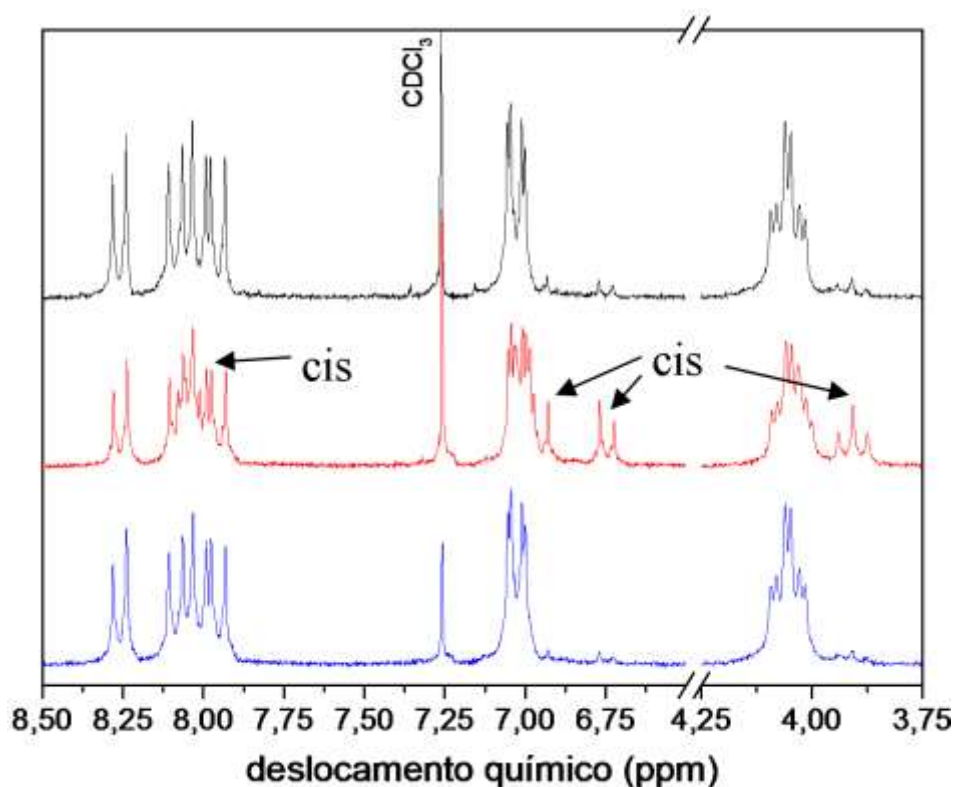


Figura 21. Ampliação do espectro de RMN ^1H , dos isômeros *cis* e *trans* dos compostos azo.

Na primeira análise, sem nenhum tratamento, podemos observar a presença predominante do isômero na conformação *trans*, o qual é mais estável.

Após a incidência de radiação, observou-se o desdobramento dos picos no espectro de RMN de ^1H , representando um aumento considerável do número de moléculas que apresentam a conformação *cis*. Isto pode ser mais facilmente observado na expansão da região aromática e da região em torno de 4 ppm (Figura 21).

Depois de aquecida, a amostra volta a apresentar em sua maioria a conformação *trans*, comprovando que a isomerização é reversível. Este processo está esquematicamente ilustrado na Figura 19.

Esta foto-isomerização se torna interessante pelo formato da molécula. Quando a molécula, na conformação *trans*, apresenta um empacotamento efetivo para formar mesofases, quando ela for isomerizada para *cis*, pode

perder a efetividade do empacotamento, deixando de apresentar comportamento mesomórfico.

5.6. Comparação heterociclos

Após as sínteses, os materiais foram caracterizados por RMN de ^1H e de ^{13}C e ponto de fusão. Os compostos **CL-134O**, **CL-124O** e **CL-134S** apresentaram comportamento líquido-cristalino, o qual foi investigado por DSC, TGA, MOLP e XRD. As temperaturas de transição estão brevemente apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Temperaturas de transição, entalpias associadas e estabilidade térmica dos compostos mesógenos.

Composto	Transições ^a – T/°C [$\Delta\text{H}/\text{J.g}^{-1}$]	T_{dec}/°C
CL-134O	Cr – 121 [51] – SmX – 143 [27] – SmC – 154 [1] – N – 175 [1] – Iso	300
CL-124O	Cr – (96 [50] – SmX)* – 127 [61] – SmC – 180 [0,6] – N – 204 [1] – Iso	280
CL-134S	Cr – 117,6 [29] – SmC – 275 [8] – N – 284 [2] – Iso	311

^a – Valores entre parênteses referem-se a uma fase monotrópica.

Dentre os 3 compostos finais, observou-se que o heterociclo 1,3,4-tiadiazol, suprime a mesofase Sm X, mas seu derivado apresenta uma maior estabilidade, com uma maior faixa de temperatura para suas mesofases. Entre os derivados do heterociclo oxadiazol, o derivado do 1,2,4-oxadiazol apresenta maior estabilidade mesomórfica.

A diferença das estabilidades mesomórficas condizem com a diferença dos ângulos de curvatura das moléculas. Os heterociclos 1,3,4-tiadiazol, 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol possuem 161,8°, 140° e 134°, respectivamente. Uma vez que quanto maior o ângulo de curvatura da molécula, sua estrutura se assemelha mais a estrutura calamítica, e o empacotamento molecular é mais eficaz, gerando mesofases mais estáveis.¹⁹

5.7. Azo vs ligação tripla

Quando os azo-compostos sintetizados são comparados com moléculas semelhantes previamente sintetizadas pelo grupo de pesquisa¹ (mostradas na Figura 22), as quais apresentam uma ligação $C\equiv C$ no lugar da ligação $N=N$, alguns resultados interessantes são observados. Mesmo sem uma diferenciação significativa no tamanho e forma da estrutura molecular, pode-se observar que o grupo conector azo promove um aumento nas temperaturas de transição. Entretanto, promove também um aumento na estabilidade das mesofases, observado através do aumento da faixa de temperaturas em que o comportamento líquido-cristalino é observado. Além disso, favorece o aparecimento da mesofase SmX. A presença da mesofase SmX, não observada para os produtos **CC-1340** e **CC-1240**, com $C\equiv C$, indica que o efeito retirador de elétrons do grupo azo favorece um empacotamento lateral mais eficaz dos mesógenos. Planeja-se ainda realizar cálculos teóricos para confirmar essa diferenciação das densidades eletrônicas dos anéis aromáticos.

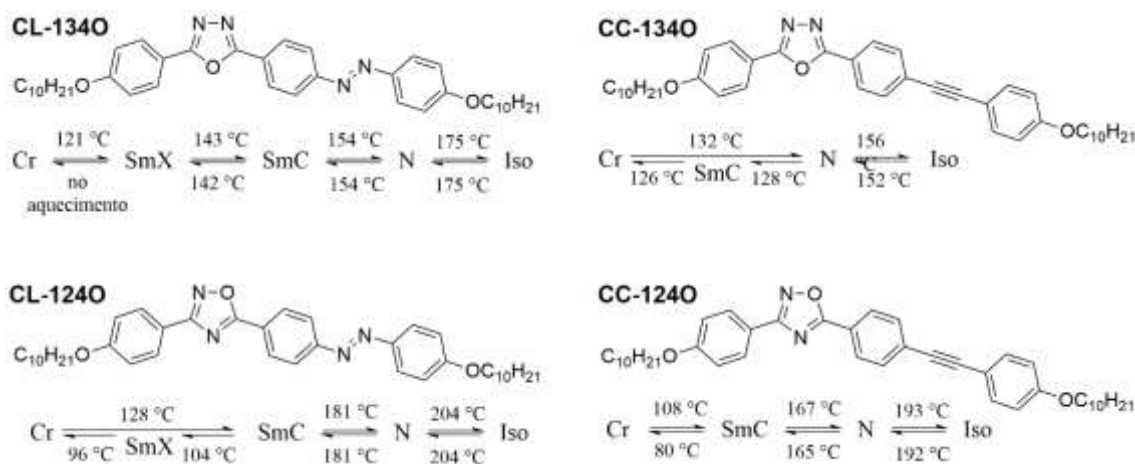


Figura 22. Moléculas derivadas do 1,3,4-oxadiazol e 1,2,4-oxadiazol, variando o grupo conector.

6. Conclusões

Foram sintetizadas 20 moléculas, sendo três compostos finais inéditos. Os compostos finais foram caracterizados por técnicas de RMN de ^1H e de ^{13}C , DSC, TGA, MOLP, XRD e ainda serão analisadas por outras técnicas

espectroscópicas (infravermelho e UV-VIS). As análises de DSC, MOLP e XRD permitiram caracterizar as mesofases dos três compostos como sendo dos tipos nemática e esmética.

As rotas sintéticas adotadas para obtenção dos heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol se mostraram úteis para a síntese de compostos assimétricos na forma de bastão de hóquei, onde os rendimentos para as reações foram maiores que 80%.

Os heterociclos 1,2,4-oxadiazol e 1,3,4-oxadiazol mostraram-se bons núcleos rígidos para a construção de estruturas moleculares que apresentem mesomorfismo. O uso do primeiro heterociclo gerou uma maior faixa de mesofases além de menores temperaturas de transição, enquanto que para o segundo heterociclo não é observada a cristalização, sendo ela observada apenas durante o reaquecimento do material.

O derivado do heterociclo 1,3,4-tiadiazol apresenta um maior ângulo de curvatura, quando comparado com o 1,3,4-oxadiazol, proporcionando um empacotamento das moléculas mais parecido com compostos calamíticos. Este foi comprovado pela maior faixa de temperatura de mesofases do **CL-134S**. O maior momento de dipolo do heterociclo 1,3,4-tiadiazol também favorece a formação da mesofase SmC.

O grupo azo, quando usado como grupo conector da estrutura, promoveu um aumento da faixa de temperaturas em que o comportamento líquido-cristalino é observado, além de aumentar a estabilidade das mesofases e também favorecer o aparecimento da mesofase desconhecida SmX, promovendo um empacotamento mais eficaz que a ligação tripla. O que pode ser explicado pela maior densidade eletrônica da ligação tripla, que deve dificultar o empacotamento das moléculas.

Mais estudos de comparação de estabilidade e versatilidade mesomórfica serão realizados conforme os outros produtos planejados sejam sintetizados.

Posteriormente serão realizadas medidas elétricas e medidas de raios X empregando detector 2D e amostras alinhada por um campo magnético,

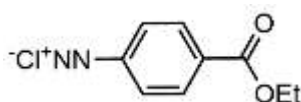
objetivando a obtenção de maiores informações acerca da organização das moléculas, em especial na mesofase SmX.

7. Perspectivas

- Sintetizar compostos derivados de outros heterociclos (como: isoxazol, selenodiazol, tetrazina);
- testar outras metodologias na síntese do **CL-134S**, para aumentar o rendimento da reação, dentre as quais citam-se refluxo em THF e reação sem solvente, empregando micro-ondas;
- buscar e testar novas metodologias para viabilizar a formação do heterociclo 1,2,3-triazol;
- realizar análises de espectrometria de massas de alta resolução e análises de difratometria de raios X 2D com amostra alinhada, para obter maiores informações estruturais e poder elucidar a estrutura da SmX;
- fazer medidas de foto-isomerização em filme, solução (UV) e na mesofase dos azo-compostos;
- escrever um artigo com os resultados obtidos através dos estudos comparativos.

8. Parte experimental

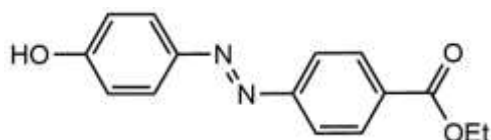
Cloreto de 4-(etoxicarbonil)benzenodiazônio (2)



Em um béquer de 100 mL foram adicionados o 4-aminobenzoato de etila (4,5 g, 27,2 mmol) e 30 mL de água. A solução foi resfriada até 0 °C, e então adicionou-se ácido clorídrico 36,4% (10 mL, 116 mmol), separadamente em um

béquer foi dissolvido nitrito de sódio (2,35 g, 34 mmol) em 15 mL de água, esta solução foi resfriada e gotejada lentamente no béquer. O sistema foi deixado sob agitação e banho de gelo por mais 30 minutos. A solução foi mantida resfriada.

4-((4-hidroxifenil)diazenil)benzoato de etila (**3**)

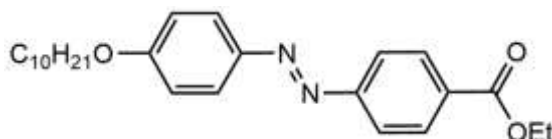


Em um balão de 250 mL foram adicionados fenol (3,07 g, 32,6 mmol), carbonato de potássio (6,9 g, 50 mmol) e 150 mL de água. O sistema foi resfriado a 10 °C. A solução do sal de diazônio foi gotejada lentamente (durante 1 hora) neste balão. Após toda a adição o sistema foi deixado sob agitação a temperatura ambiente, durante 1 hora. A suspensão foi acidificada a pH = 3 com ácido clorídrico 36,5%, filtrada, e o precipitado foi lavado com água. O sólido residual foi recristalizado em etanol/água. E reação obteve um rendimento de 97%.

Ponto de fusão: 161,7 – 163,3 °C.

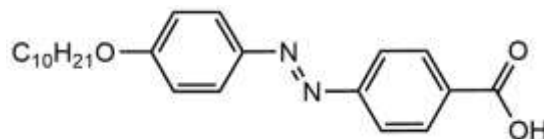
Ponto de fusão (literatura)²⁰: 162 – 163 °C

4-(4-deciloifenil)diazenilbenzoato de etila (**4**)



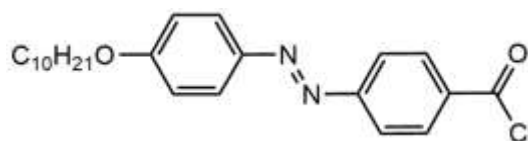
Em um balão de 250 mL foram adicionados o composto azo (**3**) (3,0 g, 11,1 mmol), carbonato de potássio (3,06 g, 22,2 mmol), bromodecano (2,75 mL, 13,3 mmol) e 100 mL de butanona. O sistema foi levado ao aquecimento, em um sistema de refluxo com agitação magnética durante 20 horas. A solução foi então filtrada, o filtrado foi lavado com THF, e a solução foi rotavaporada. O sólido residual foi recristalizado em etanol.

Ácido 4-(4-deciloifenil)diazenilbenzoico (**4b**)



Em um balão de 250 mL foram adicionados o benzoato de etila (**4**), hidróxido de potássio (1,86 g, 33,3 mmol), 70 mL de etanol, 70 mL de THF e 20 mL de água. O sistema foi aquecido até 65 °C, e deixado sob agitação durante 18 horas. A solução foi então resfriada, vertida em 150 mL de água gelada. Acidificada até pH 2,0. O precipitado foi então filtrado e lavado com bastante água. O sólido residual foi recristalizado em tolueno e lavado com metanol gelado. Foram obtidos 3,8 g de um sólido laranja, correspondendo a um rendimento de 89%.

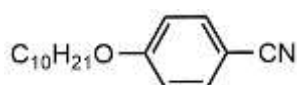
Cloreto de 4-(4-deciloifenil)diazenilbenzoíla (**5**)



Um balão de 50 mL foi previamente purgado com gás argônio. Foi então adicionado o ácido (**4b**) (0,5 g, 1,31 mmol), cloreto de oxalila (0,22 mL, 2,62 mmol), 1 gota de DMF, 10 mL de diclorometano seco. O sistema foi deixado sob agitação durante 24 horas a temperatura ambiente. O produto foi então concentrado em rotaevaporador.

Esta síntese foi realizada apenas no dia em que o cloreto de ácido seria utilizado, para evitar qualquer degradação.

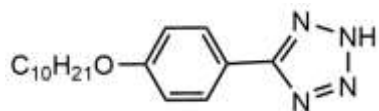
4-Deciloxibenzonitrila (**7**)



Em um balão de 500 mL foram adicionados a 4-hidroxibenzonitrila (5,0 g, 41,97 mmol), bromodecano (8,97 mL, 41,97 mmol), carbonato de potássio (11,58 g, 83,94 mmol) e 200 mL de butanona. O sistema foi levado a refluxo sob agitação magnética durante 22 horas. A solução foi então filtrada, lavada com butanona a quente, e concentrada em rotaevaporador. O sólido foi dissolvido em éter etílico, lavado com 50 mL de solução 5% de hidróxido de sódio, com 50 mL de solução 5% de ácido clorídrico e com 50 mL de água, e posteriormente seco com sulfato de sódio anidro. A solução foi então filtrada e concentrada em rotaevaporador. A reação obteve 81% de rendimento.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,55 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 6,92 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 3,99 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,79 (m, 2H), 1,26 (m, 14H) 0,88 (m, 3H).

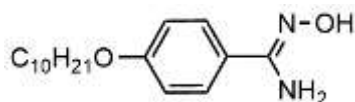
5-(4-Deciloxifenil)tetrazol (8)



Em um balão de fundo redondo foram adicionados a 4-deciloxibenzonitrila (19,90 g; 69,3 mmol), a NaN_3 (13,51 g; 207,9 mmol), o NH_4Cl (11,12 g; 207,9 mmol) e 100 mL de DMF. Mantendo forte agitação, a suspensão foi levada a refluxo por 20 horas, sendo em seguida resfriada a temperatura ambiente e o conteúdo vertido em 400 mL de água/gelo, e acidificado a pH aproximadamente 3 com solução aquosa de HCl (10 %). O sólido foi filtrado, lavado com bastante água e posteriormente recristalizado em acetona.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,04 (d, 2H), 7,04 (d, 2H), 4,05 (t, 2H), 1,81 (m, 2H), 1,50 (m, 2H), 1,24 – 1,40 (m, 12H), 0,90 (t, 3H).

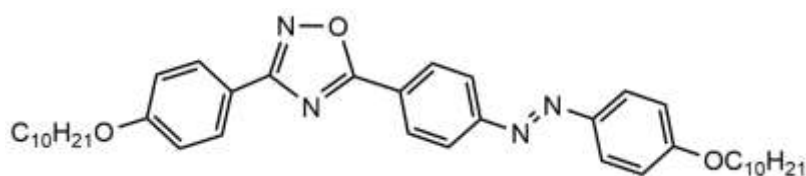
4-Deciloxi-*N'*-hidroxibenzimidamida (9)



Em um balão de 500 mL equipado com condensador, foram adicionados a 4-deciloibenzonitrila (4,0 g, 15,42 mmol) e 100 mL de metanol. Separadamente, em um erlenmeyer foi dissolvido com leve aquecimento, o cloridrato de hidroxilamina (2,36 g, 34 mmol) e o hidróxido de potássio (1,9 g, 34 mmol) em 100 mL de mistura metanol:água (4:1), e esta solução foi então adicionado no balão. A mistura resultante foi levada a refluxo por 24 horas. O solvente foi evaporado e o sólido lavado com bastante água destilada para remover o hidróxido de potássio. O sólido obtido foi recristalizado em etanol. Obtendo um rendimento de 61% para a reação.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3 + DMSO-d_6) δ (ppm): 7,56 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 6,91 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 4,87 (s largo, 2H), 3,98 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,78 (m, 2H), 1,28 (m, 14H), 0,89 (m, 3H).

(E)-3-(3-Deciloxifenil)-5-(4(4-deciloifenil)diazenil)fenil)-1,2,4-oxadiazol - CL-1240



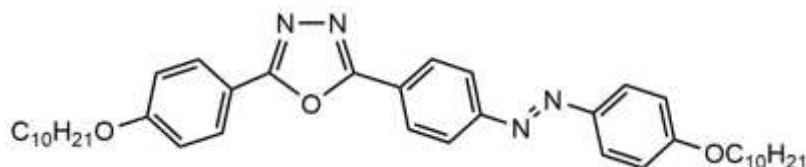
Em um balão de 50 mL contendo o intermediário cloreto de ácido (**5**) (0,52 g, 1,31 mmol) recém preparado foram adicionados 4-deciloxi-N'-hidroxibenzimidamina (**9**) (0,45 g, 1,572 mmol), DMAP em quantidade catalítica e 20 mL de piridina seca. O sistema foi levado a refluxo e foi mantido sob agitação durante 24 horas. A solução foi vertida em 150 mL de água com gelo, e filtrada. O sólido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica, com diclorometano como eluente. A reação obteve um rendimento de 83%. O composto purificado apresenta mesomorfismo.

Temperaturas de transição (aquecimento): Cr – 123 °C – SmX – 128 °C – SmC – 204 °C – N – 180 °C – Iso.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,36 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 8,04 (m, 6H), 7,03 (dd, $J = 8,5$ Hz, 4H), 4,05 (m, 4H), 1,83 (m, $J = 6,6$ Hz, 4H), 1,29 (m, 28H), 0,89 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 174,88, 168,83, 162,44, 161,60, 155,05, 146,85, 129,08, 125,25, 123,10, 119,05, 114,81, 77,61, 76,98, 76,34, 68,45, 31,86, 29,53, 25,98, 22,64, 14,07.

(*E*)-2-(3-Deciloxifenil)-5-(4(4-deciloxyfenil)diazenil)fenil)-1,3,4-oxadiazol - CL-1340



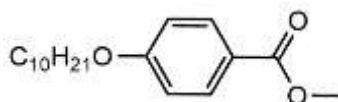
Em um balão de 50 mL contendo o intermediário cloreto de ácido (**5**) (0,52 g, 1,31 mmol) recém preparado foram adicionados 5-(4-deciloxy)fenil)-2*H*-tetrazol (**8**) (0,47 g, 1,572 mmol), DMAP em quantidade catalítica e 20 mL de piridina seca. O sistema foi levado a refluxo e foi mantido sob agitação durante 24 horas. A solução foi vertida em 150 mL de água com gelo, e filtrada. O sólido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica, com diclorometano como eluente. A reação obteve 82% de rendimento. O composto purificado apresenta mesomorfismo.

Temperaturas de transição (aquecimento): Cr – 123 °C – SmX – 143 °C – SmC – 154 °C – N – 174 °C – Iso.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,26 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 8,04 (m, 6H), 7,04 (dd, $J = 8,5$ Hz, 4H), 4,05 (m, 4H), 1,83 (m, 4H), 1,29 (m, 28H), 0,89 (t, $J = 6,2$ Hz, 6H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 164,82, 163,71, 162,06, 154,33, 146,84, 128,72, 127,61, 125,14, 123,16, 116,02, 114,79, 77,61, 76,98, 76,34, 68,43, 31,86, 29,52, 25,97, 22,64, 14,07.

4-Deciloxibenzoato de metila (11)



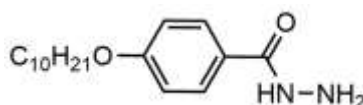
Em um balão de 250 mL foram adicionados o 4-hidroxibenzoato de metila (2,58 g, 17 mmol), bromodecano (4,28 mL, 20,4 mmol), carbonato de potássio (4,69 g, 34 mmol) e 100 mL de butanona. O sistema foi levado a refluxo sob agitação magnética durante 20 horas. A solução foi então filtrada, concentrada em rotaevaporador, e o sólido residual foi recristalizado em metanol. A reação obteve um rendimento de 60%.

Ponto de fusão: 44-45 °C.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,00 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 6,92 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,02 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 3,88 (s, 3H), 1,80 (m, 2H) 1,28 (m, 14H), 0,88 (m, 3H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162,94, 131,52, 122,20, 114,03, 77,62, 76,99, 76,35, 68,17, 51,76, 31,84, 29,50, 29,07, 25,94, 22,63, 14,05.

4-Deciloxihidrazida (12)



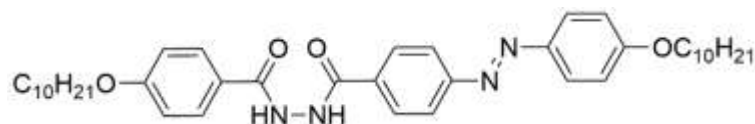
Em um balão de 100 mL foram adicionados o 4-deciloibenzoato de metila (4,1 g, 14,21 mmol), solução 64% de hidrazina mono-hidratada (34,4 mL, 426,4 mmol) e 40 mL de etanol. A solução foi aquecida até 80 °C e mantida sob agitação durante 36 horas. Após resfriada a solução, foi adicionado 100 mL de água, forçando a precipitação do produto. O sólido foi filtrado e recristalizado em etanol. A reação obteve um rendimento de 74%

Ponto de fusão: 84-85 °C.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,71 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,47 (s largo, 1H), 6,91 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 3,99 (m, 2H), 1,78 (m, 2H), 1,28 (m, 14H), 0,88 (t, $J = 6,0$ Hz, 3H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 168,39, 162,09, 128,58, 124,53, 114,40, 77,63, 76,99, 76,36, 68,19, 31,85, 29,51, 29,31, 25,94, 22,63, 14,07.

(*E*)-4-(Deciloxi)-N'-(4-(4-(deciloxifenil)diazenil)benzoil)-benzohidrazida (13)

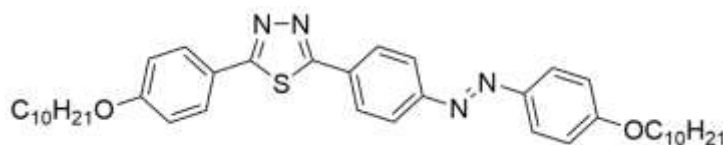


Em um balão de 125 mL contendo o intermediário cloreto de ácido (**5**) (3,88 mmol) recém preparado foram adicionados a hidrazida (1,14 g, 3,88 mmol) e 40 mL de piridina seca. O sistema foi acoplado a um tubo de agente dessecante e aquecido a 70 °C, e mantido sob agitação por 1 hora. A reação foi resfriada a 50 °C, e deixada sob agitação durante 20 horas a esta temperatura. Após este período, foi adicionado etanol, a solução foi fervida, e filtrada ainda quente. O sólido residual foi lavado com etanol quente, rendendo 1,98 g de um sólido laranja, com 78% de rendimento.

Temperaturas de transição (no aquecimento): Cr – 160,2 °C – SmC – 253 °C – Iso.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9,32 (s, 2H), 8,17-7,90 (m, 6H), 7,78 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 6,99 (dd, $J = 21,9, 8,8$ Hz, 4H), 4,04 (dt, $J = 21,9, 6,8$ Hz, 4H), 1,78 (dd, $J = 13,7, 6,4$ Hz, 4H), 1,23 (s largo, 28H), 0,83 (t, $J = 6,4$ Hz, 6H).

(*E*)-2-(4-Deciloxifenil)-5-(4-(4-(deciloxifenil)diazenil)fenil)-1,3,4-tiadiazol (CL-134S)



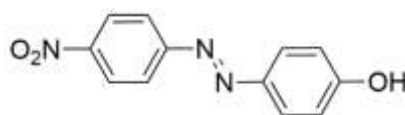
Em um balão de 125 mL, purgado com argônio, foram adicionados a hidrazida **15** (0,5 g, 0,76 mmol), reagente de Lawesson (0,46 g, 1,14 mmol) e 40 mL de THF seco. O sistema foi aquecido a 80 °C e mantido sob agitação durante 4 dias. A solução foi resfriada até temperatura ambiente, então foi

adicionado água destilada para forçar a precipitação do produto. A solução foi filtrada e o sólido residual foi purificado sob coluna cromatográfica de sílica com diclorometano como solvente. Foi obtido um rendimento de 17%.

Temperaturas de transição (no aquecimento): Cr – 116,87 °C – SmC – 276,15 °C – N – 285,19 °C – Iso.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,08 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 7,99 – 7,82 (m, 6H), 6,95 (dd, $J = 8,6, 3,7$ Hz, 4H), 3,99 (m, 4H), 1,75 (m, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,64 – 1,11 (m, 28H), 0,81 (d, $J = 6,5$ Hz, 6H).

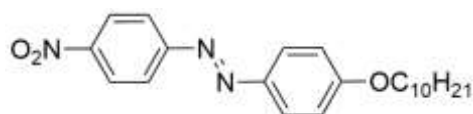
(E)-4-((4-nitrofenil)diazenil)fenol (15)



Em um balão de 250 mL foi dissolvido a 4-nitroanilina (5,5 g, 40 mmol) em 15 mL de água e 10 mL de ácido tetrafluorbórico (48%), a solução foi resfriada a 0°C, e sob agitação foi gotejada uma solução de nitrito de sódio em 20 mL de água. Foi agitada durante 10 minutos, e então sob forte agitação adicionou-se lentamente uma solução de fenol (3,9 g, 40 mmol) e carbonato de potássio (5,6 g, 40 mmol) em 100 mL de água. O sistema foi deixado sob agitação durante 2 horas. Após este período, o pH foi ajustado até 3, com uma solução 10% de HCl. A solução foi filtrada, o sólido foi dissolvido em acetato de etila, lavado com água, e seco com sulfato de sódio anidro. A fase orgânica foi concentrada em rotaevaporador, e o sólido recristalizado em metanol. O rendimento da reação foi de 78%.

Ponto de fusão: 215,7 – 217,1 °C.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,29 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,88 (m, 4H), 6,90 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H).

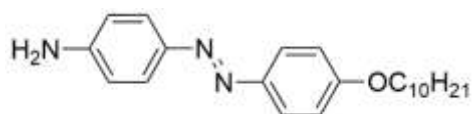
(E)-1-(4-deciloifenil)-2-(4-nitrofenil)diazeno (16)

Em um balão de 250 mL foram adicionados o composto azo **18** (6,0 g, 24,67 mmol), 80 mL de butanona, carbonato de potássio (6,82 g, 49,34 mmol) e bromodecano (6,12 mL, 29,6 mmol). A suspensão foi mantida sob agitação e refluxo durante 20 horas. Foi então filtrada, concentrada em rotaevaporador, e o sólido foi recristalizado em etanol. Obtendo um rendimento de 72%.

Temperaturas de transição (no aquecimento): Cr – 84,5 °C – SmC – 100,2 °C – Iso.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,40 – 8,24 (m, 2H), 7,90 (dd, $J = 5,3, 3,6$ Hz, 4H), 7,04 – 6,89 (m, 2H), 4,00 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,76 (dd, $J = 14,4, 6,6$ Hz, 2H), 1,65 – 1,06 (m, 14H), 0,83 (t, $J = 6,3$ Hz, 3H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 162,94, 156,07, 148,20, 146,78, 125,57, 124,64, 123,03, 114,91, 77,60, 76,97, 76,33, 68,52, 31,85, 29,51, 29,27, 25,95, 22,63, 14,04.

(E)-4-(4-(deciloifenil)diazenil)anilina (17)

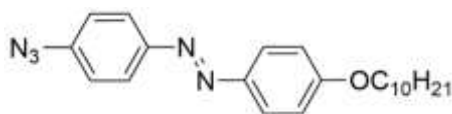
Em um balão de 500 mL foi adicionado o composto nitro **19** (4,5 g, 11,73 mmol) e 240 mL de etanol. Sulfeto de sódio nonahidratado (5,63 g, 23,46 mmol) foi dissolvido em 15 mL de água e gotejado lentamente no balão. O sistema foi mantido em refluxo por 20 horas. O composto foi purificado por recristalização em etanol. O rendimento da reação foi de 87%.

Temperaturas de transição (no aquecimento): Cr – 99,9 °C – SmC – 102,6 °C – Iso.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,74 (dd, $J = 8,7, 8,9$ Hz, 4H), 6,91 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 6,68 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H), 3,96 (t, $J = 6,5$ Hz, 2H), 1,73 (dd, $J = 13,9, 6,5$ Hz, 2H), 1,60 – 1,01 (m, 14H), 1,23 – 0,56 (m, 3H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160,92, 149,03, 145,57, 124,96, 124,26, 114,49, 77,44, 77,08, 76,42, 68,40, 32,06, 29,62, 26,16, 22,62, 13,90.

(*E*)-1-(4-azidofenil)-2-4-(deciloxifenil)diazeno (18)



Em um balão de 50 mL, foi adicionado a anilina **20** (0,35 g, 1 mmol) e 20 mL de uma solução diclorometano:acetonitrila (1:1), e o sistema foi resfriado a 0°C. Terc-butil nitrito (0,2 mL, 1,5 mmol) foi adicionado lentamente e a solução foi agitada por 10 minutos. Foi então gotejado trimetilsilil azida (0,2 mL, 1,5 mmol), e o sistema foi mantido a 0°C durante 30 minutos, e depois foi deixado sob agitação a temperatura ambiente por 1 hora. A suspensão foi filtrada e o sólido foi purificado por coluna cromatográfica de sílica com uma solução diclorometano:hexano (1:1). A reação obteve um rendimento de 96%.

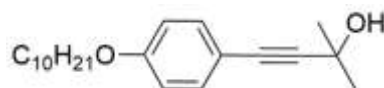
Temperaturas de transição (no aquecimento): Cr – 96,3 °C – SmC – 102,1 °C – Iso.

IV (KBr) ν (cm $^{-1}$): 2919, 2849, 2402, 2253, 2120.

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,15 – 7,63 (m, 2H), 7,15 – 7,00 (m, 6H), 6,97 – 6,87 (m, 1H), 4,01 (t, 2H), 1,86 – 1,62 (m, 2H), 1,61 – 1,07 (m, 14H), 0,94 – 0,66 (m, 3H).

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161,76, 149,99, 146,78, 141,79, 124,69, 124,21, 119,48, 114,72, 77,63, 77,00, 76,36, 68,37, 31,88, 29,54, 29,19, 26,00, 22,65, 14,07.

4-(4-Deciloxifenil)-2-metil-3-butin-2-ol (19)

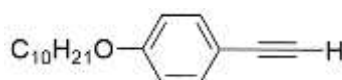


Em um balão de 125 mL, sob fluxo de argônio, foi adicionado o p-deciloxibromobenzeno (5,6 g, 17,87 mmol), o catalisador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0,62 g, 0,89 mmol), trifenilfosfina (0,23 g, 0,89 mmol), iodeto de cobre (I) (0,085 g, 0,45 mmol) e 50 mL de trietilamina. O sistema foi aquecido até 50 °C, e então foi gotejado uma solução de 2-metil-3-butin-2-ol (2,6 mL, 26,8 mmol) em 20 mL de trietilamina. O sistema foi deixado sob agitação durante 20 horas. A suspensão foi então filtrada em celite, o filtrado foi concentrado em rotaevaporador e purificado por coluna cromatográfica de sílica com hexano como eluente. A reação obteve um rendimento de 61%.

Ponto de fusão: 48,2 – 49,5 °C.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,34 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 6,82 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 3,95 (t, 2H), 2,04 (s, 1H), 1,78 (qui, 2H), 1,46 (qui, 2H), 1,29 (m, 16H), 0,91 (t, 3H).

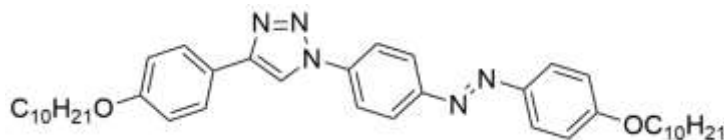
1-deciloxi-4-etinilbenzeno (20)



Em um balão de 100 mL acoplado a um sistema de microdestilação, foi adicionado o alquínol (3,4 g, 10,9 mmol), hidróxido de sódio (0,44 g, 10,9 mmol) e 50 mL de tolueno. O sistema foi aquecido lentamente para destilar a acetona formada na reação, deslocando assim o equilíbrio de reação para maior formação do produto desejado. Quando a destilação se encerra, indica o término da reação. A suspensão foi filtrada, concentrada em rotaevaporador, e o óleo residual foi purificado por coluna cromatográfica de sílica com hexano como eluente. A reação obteve um rendimento de 95%.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7,43 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 6,84 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 3,96 (t, 2 H), 3,00 (s, 1 H), 1,77 (qui, 3 H), 1,62 (s, 6 H), 1,29 (s, 11 H), 0,90 (t, 3 H).

(E)-4-(4-(deciloxi)fenil)-1-(4-((4-(deciloxi)fenil)diazenil)fenil)-1H-1,2,3-triazol (CL-123N)



Em um balão de 125 mL foi dissolvida a azida **21** (0,4 g, 1,05 mmol) em 40 mL de THF. Foi então adicionado o alcino **23** (0,27 g, 1,05 mmol) dissolvido em 20 mL de água. Depois adicionou-se uma solução de acetato de cobre (II) (0,01 g, 0,0525 mmol) e ascorbato de sódio (0,02 g, 0,105 mmol) em 20 mL de água. A suspensão foi agitada durante 3 dias.

9. Referências Bibliográficas

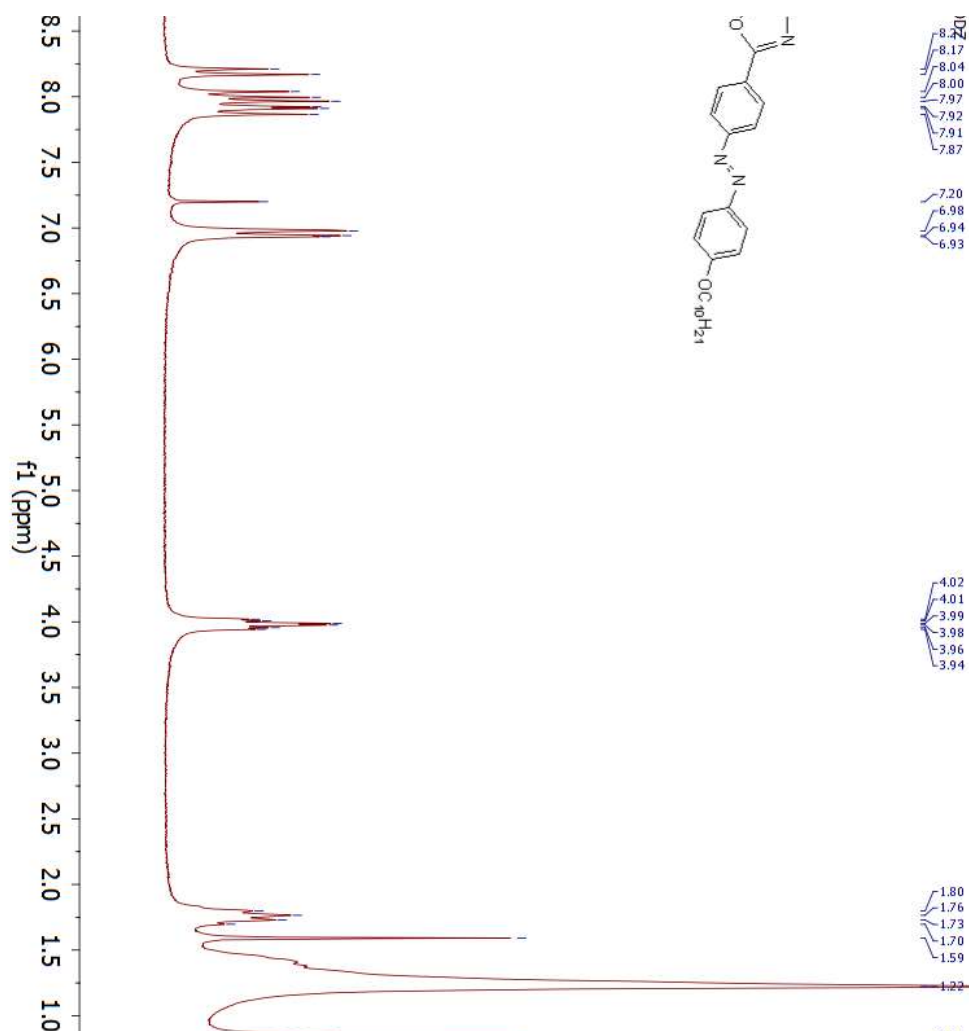
- 1 – a) GALLARDO, H.; CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; NEVES FILHO, R. A. W.; Srivastava, R. M.; Bechtold, I. H. *Liquid Crystals*, 35 (7), 857, 2008. b) CRISTIANO, R.; VIEIRA, A. A.; ELY, F.; GALLARDO, H. *Liquid Crystals*, 33 (4), 381, 2006.
- 2 – CHANDRASEKHAR, F. R. S. **Liquid Crystals**, 2a edição. Cambridge University Press – Grã-Britânia, 1992. p. 1-13.
- 3 – DEMUS, D.; GOODBY, J. W.; GRAY, G. W.; SPIESS, H.W.; VILL, V. **Handbook of Liquid Crystals, Fundamentals**. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1998.
- 4 – MEIER, Gerhard; SACKMANN, Erich; GRABMAIER, J. G. **Applications of Liquid Crystals**, 1a edição, Springer-Verlag, Alemanha, 1975. p. 1-5.
- 5 – ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N.; STEVENS, C. L. *Química Orgânica*, 2a edição, LTC, 1978.
- 6 – KUMAR, G. S.; NECKERS, D. C. **Photochemistry of azobenzene-containing polymers**. *Chemical Reviews*, 1989 v. 89, p. 1915-1925.

- 7 – MATHARU, A. S.; CHAMBER-ASMAN, D. **Liquid Crystals**, 2007, 34, 1317.
- 8 – LAI, C. K.; KE, Y.; CHIEN-SHEN, J. S.; LI, W. **Liquid Crystals**, 2002, 29, 915.
- 9 – WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 10 – GALLARDO, H.; WESTPHAL, E. "Importance of Organic Synthesis in the Development of Liquid Crystals". *Current Organic Synthesis*, 12(6), 806-821, 2015.
- 11 – CONTE, G. **Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo tiadiazol: Materiais mesomórficos e complexos de Eu, Tb e Tm**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 12 – GIROTTO, E. **Síntese e caracterização de novos materiais funcionais contend 1,2,4-oxadiazol, 1,3,4-oxadiazol e 1,2,3-triazol**. 2014. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 13 – ECCHER, J. **Estudo de mesofases líquido-cristalinas através de processamento digital de texturas ópticas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 14 – SEED, A. Synthesis of self-organizing mesogenic materials containing a sulfur-based five-membered heterocyclic core. *Chemical Society Reviews*, 2007, 36, 2046–2069.
- 15 – OZTURK, T.; ERTAS, E.; MERT O. **Use of Lawesson's Reagent in Organic Syntheses**. *Chemical Reviews*, 2007, 107, 5210-5278.

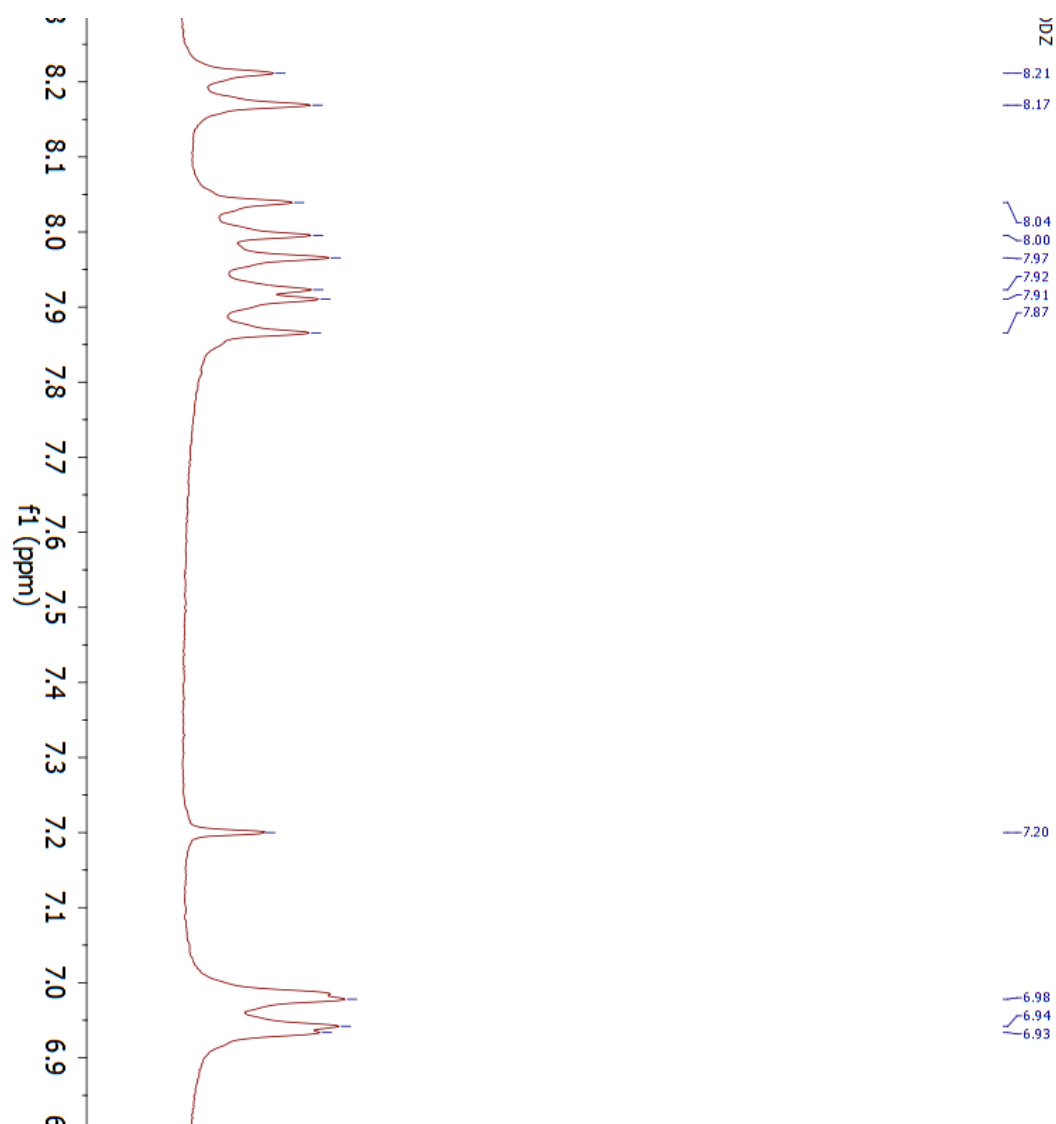
- 16 – CONTE, G.; ELY, F.; GALLARDO, H.; 1,4-Diaryl and Schiff's base [1,2,3]-triazole derivative liquid crystalline compounds **Liquid crystals**, 2005, v 32, p 1213.
- 17 – CONTE, G. **Síntese regioseletiva de cristais líquidos quirais contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 18 – TUZIMOTO, P. A. **Síntese de Materiais Funcionais Contendo o Heterociclo 2,1,3-Benzotiadiazol**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- 19 – HAN, J.; CHANG, X.; CAO, B.; WANG, Q. **Synthesis, single Crystal structures, and liquid crystal property of 2,5-diphenyl-1.3.4-oxadiazoles/1,3,4-thiadiazoles**. **Soft Materials**, 2009, 7:4, 342-354.
- 20 – XIE, J.; ZHU, G.; TANG, Y.; WANG, Y. Synthesis and characterization of reactive liquid crystals containing an azo group. **Liquid Crystals**. 2014, 41, 36-43.
- 21 – SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D.; **Spectrometric identification of organic compounds**. *John Wiley & Sons Inc.*, 2005.

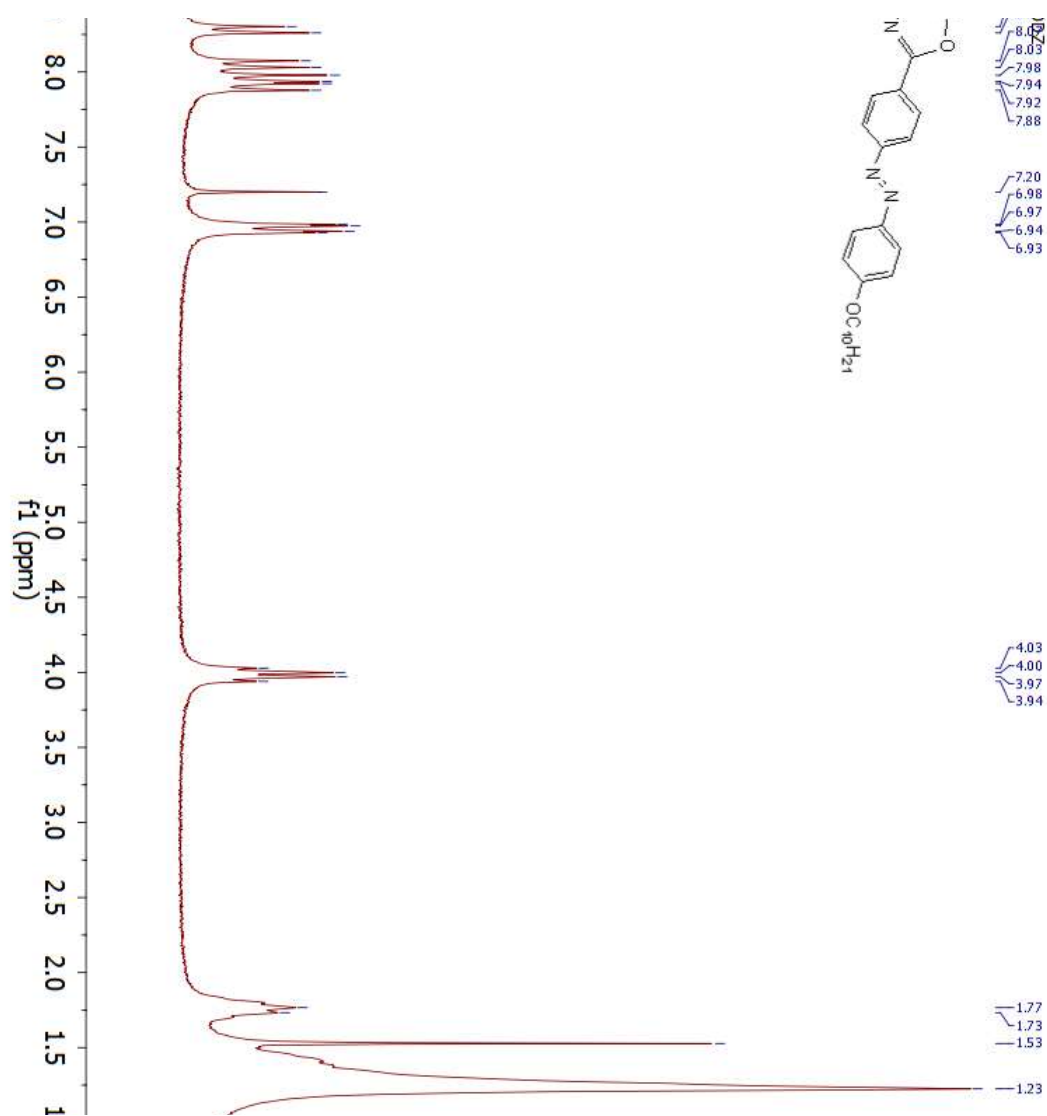
10. Anexos

ANEXO – A) ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO CL-1340

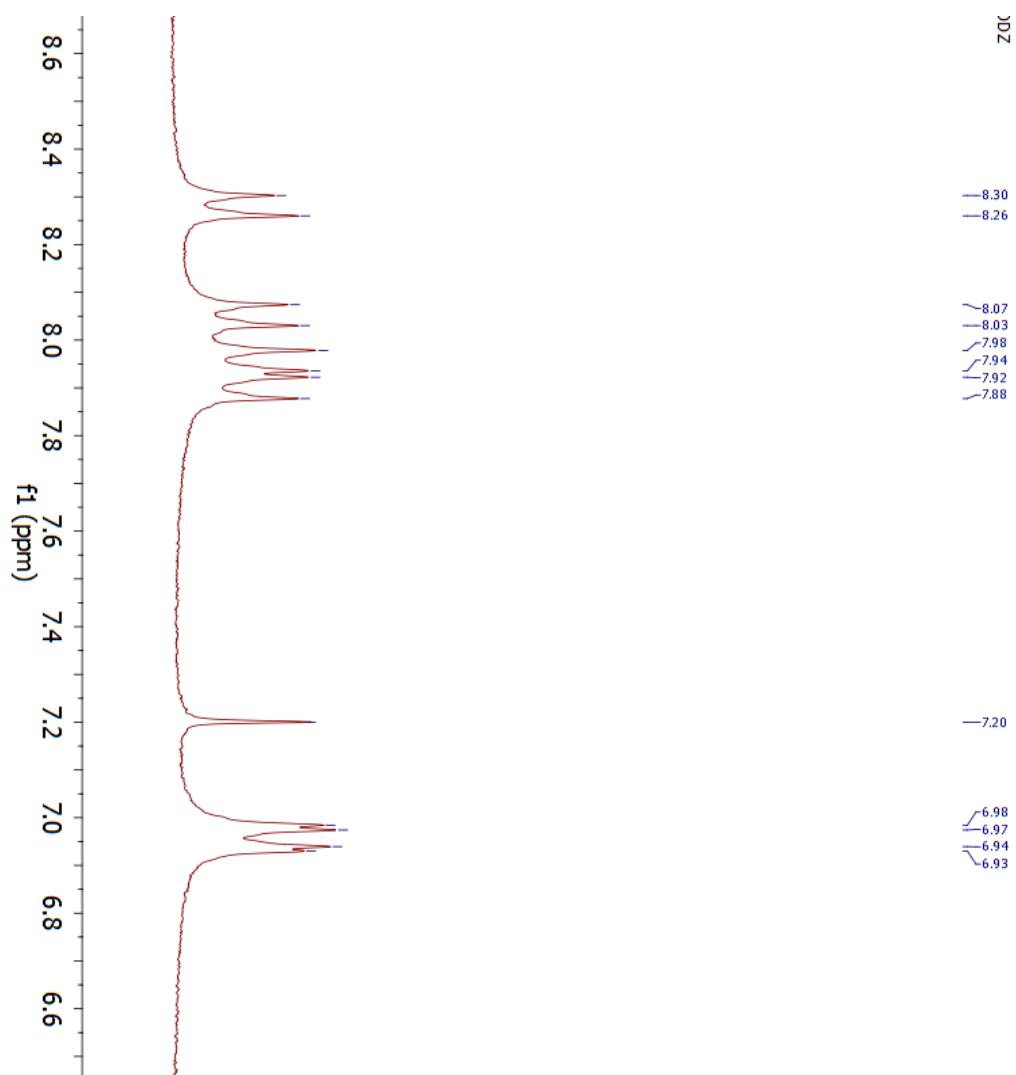


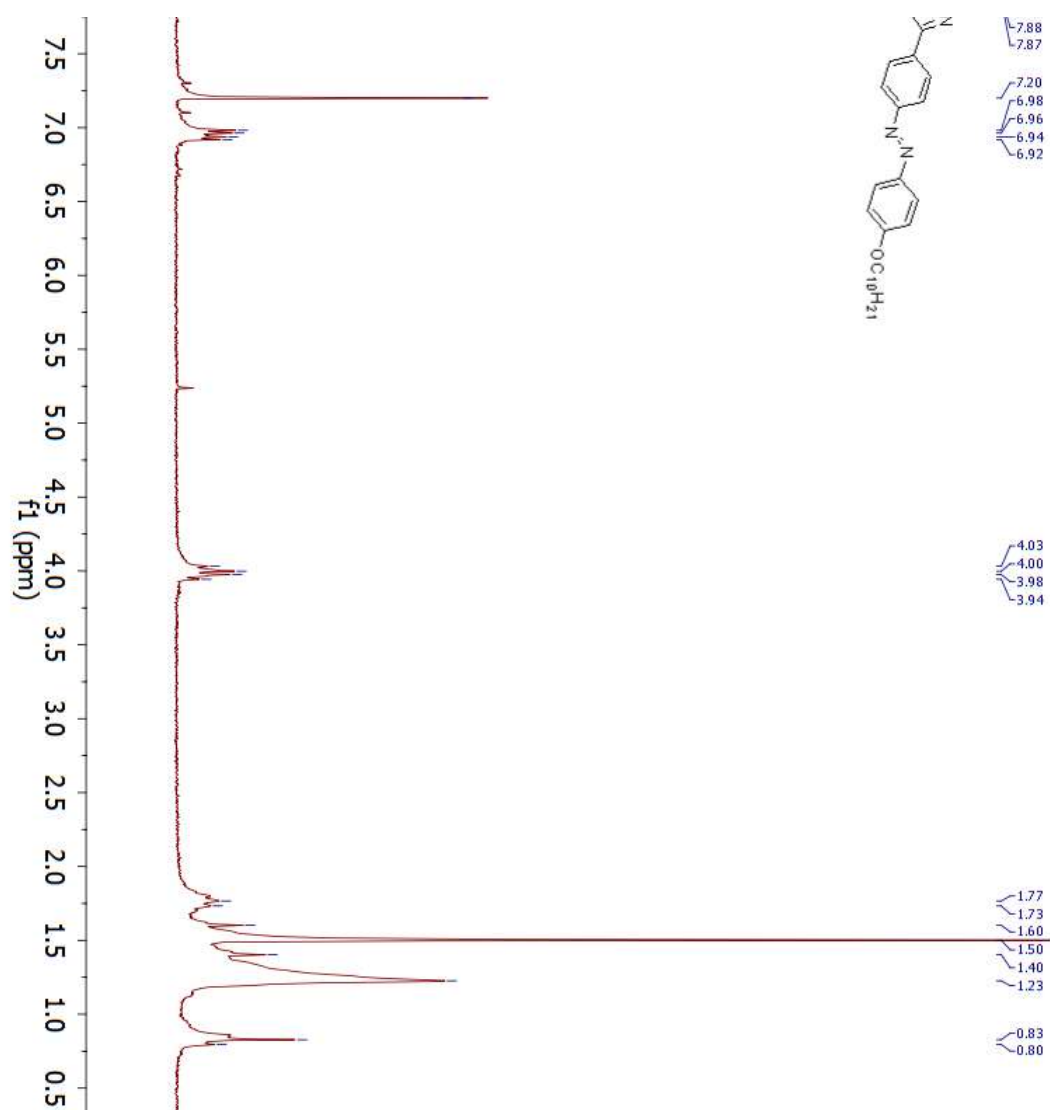
ANEXO – B) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO AROMÁTICA DO ESPECTRO (CL-134O)



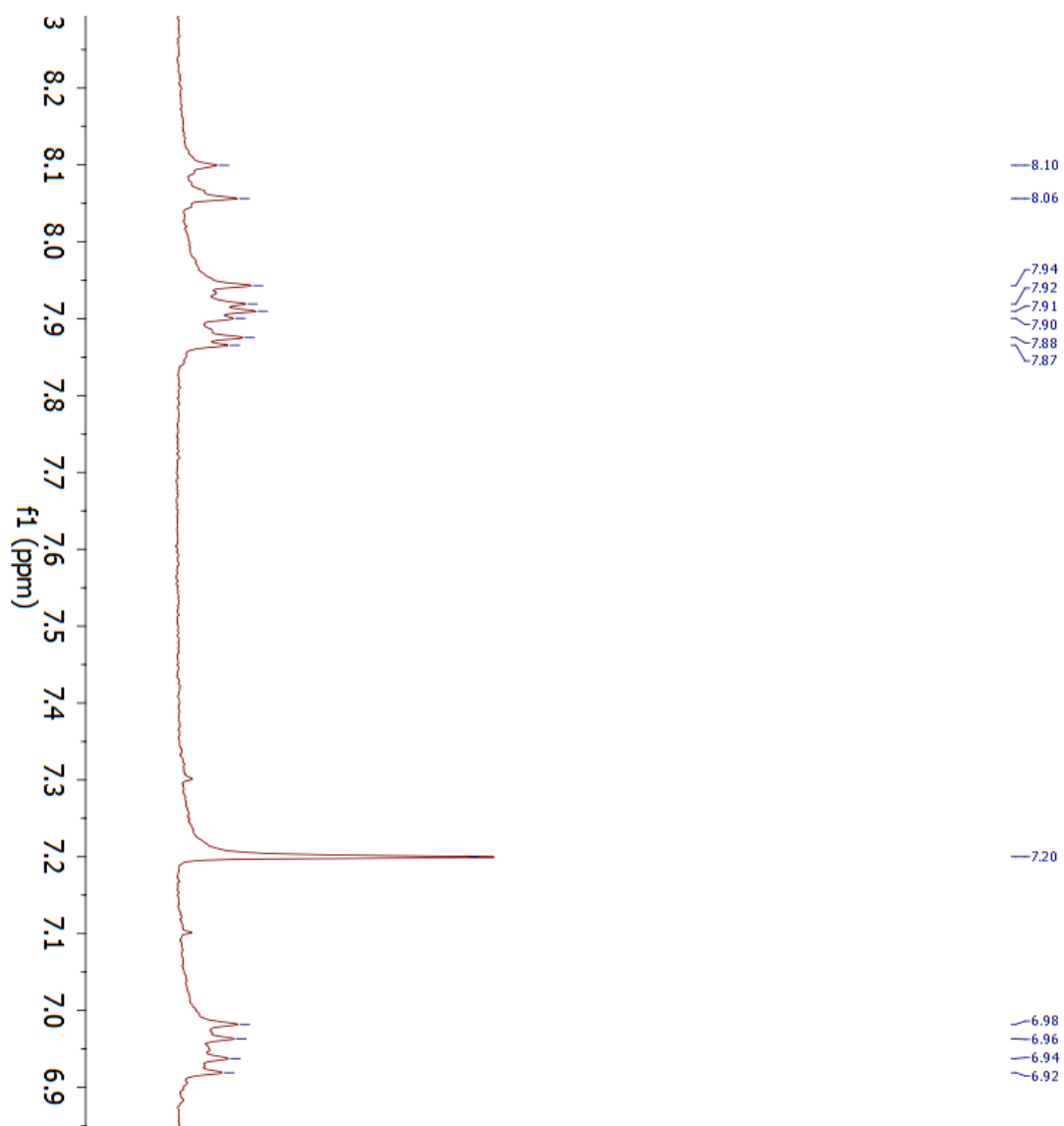
ANEXO – C) ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO CL-1240

ANEXO – D) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO AROMÁTICA DO ESPCTRO (CL-124O)



ANEXO – E) ESPECTRO DE RMN ^1H DO COMPOSTO CL-134S

ANEXO – F) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO AROMÁTICA DO ESPCTRO (CL-134S)



ANEXO – G) ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO 18

